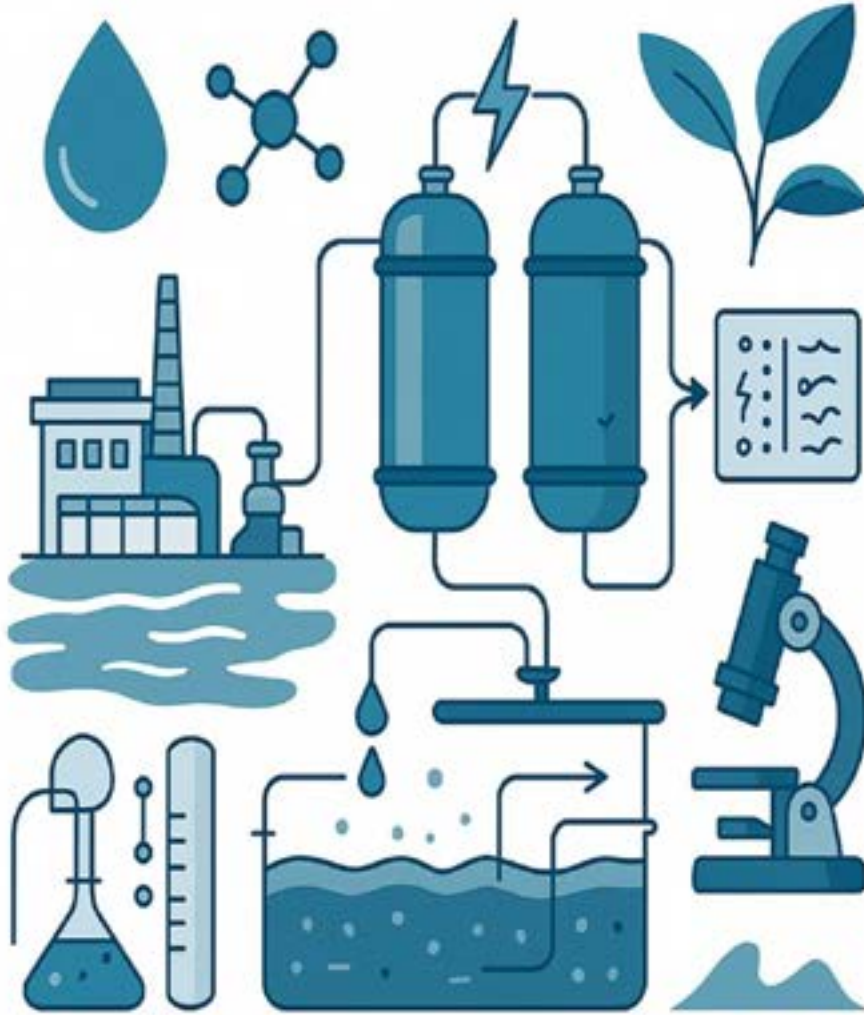


T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİNDE FİZİKOKİMYASAL TEMEL İŞLEMLER



Prof. Dr. Yüksel ARDALI



OMÜ
YAYINLARI

**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİNDE
FİZİKOKİMYASAL TEMEL İŞLEMLER**

Prof. Dr. Yüksel ARDALI

©Ondokuz Mayıs Üniversitesi Yayınları
Samsun 2025

Yayın Yönetmeni

Doç. Dr. Muhammet MEMİŞ

Sayfa Düzeni

Kismet AYDIN



ISBN

978-605-5085-52-0

Ondokuz Mayıs Üniversitesi Yayınları

Ondokuz Mayıs Üniversitesi Kurupelit Kampüsü
Yayın Koordinatörlüğü 55139 Atakum/SAMSUN
0362 312 19 19
yayinkoordinatorlugu@omu.edu.tr

Kitapta yer alan bilgilerin tüm sorumluluğu yazara aittir.

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİNDE **FİZİKOKİMYASAL** **TEMEL İŞLEMLER**

Prof. Dr. Yüksel ARDALI

I. ÖNSÖZ

Günümüzde evsel, endüstriyel, tarımsal ve diğer faaliyetlerden kaynaklanan atıksuları herhangi bir su kaynağına veya alıcı ortama deşarj etmeden önce yönetmeliklerde belirlenen sınırlara uymalarını sağlamak zorunludur. Bu sınırlar, halk sağlığını korumak, biyoçeşitliliğin sürdürülebilirliğini sağlamak, su kaynaklı hastalıkların yayılmasını önlemek, alıcı ortam ve su kaynaklarının su kalitesini korumak ve suyun sürdürülebilir kullanımını sağlamak amacıyla belirlenmiştir. Son 20 yılda teknolojik gelişmelere paralel olarak pek çok kirletici sentezlenmekte ve farklı yollarla doğal döngüye karışmaktadır. Geçmişte benimsenen boru sonu yaklaşımının su kaynaklarının korunamadığı, sürdürülebilirliğini sağlamadığı ve her geçen gün problemlerin arttığı gerçektir. Ancak, mevcut çevre sorunlarının giderek artan karmaşıklığı ve birbiriyle ilişkili doğasının farkına varılması, kirlilik azaltma sistemlerinin akıllıca planlanmasının zorunlu hale gelmesini sağlar. Bu tür planlamanın ön koşulu, çevre mühendisliği için mevcut çeşitli kirlilik azaltma yöntemlerinin performansının, potansiyelinin ve sınırlamalarının anlaşılmasıdır. Son yıllarda kirleticilerin azaltılması amaçlı önleme çalışmaları, suyun geri kazanımı ve yeniden kullanımı yaklaşımları benimsenmiş ve kirleticilerin giderilmesi için en iyi uygulanabilir teknikler ile entegre ve sürdürülebilir bir kontrol sisteminin gerçekçi bir çözüm olacağı açıktır.

Bu kitapta Çevre Mühendisleri için temel oluşturabilecek “Çevre Mühendisliğinde Fizikokimyasal Temel İşlemler” su arıtımının çeşitli mühendislik sistemleri ele alınacaktır. Ayrıca öğrenciler için mühendislik formülasyonu kimya, fizik ve matematiğin temel ilkelerinden ve teorilerinden arıtma prensiblerinin benimsenmesi sağlanacaktır. Bir çevre mühendisi bilimi uygulama bağlamında anlamak zorunda olduğundan, bu kitapta önce belirli bir konunun bilimsel temelini gelişimi, ardından ilgili tasarım kavramlarının ve işlemlerinin açıklamasını ve bunların çevresel kalite kontrolüne veya iyileştirmeye uygulamalarının ayrıntılı açıklamaları verilmiştir. Çevre Mühendisinin temel prensipleri daha sıkı bir şekilde anlaması, birçok mühendislik sistemi arasındaki benzerlikler ve/veya farklılıklar konusunda daha fazla farkında olması ve çevre kirliliği sorunlarının tanımlanması ve yenilikçi çözümünde daha fazla esneklik ve özgünlük kazanması hedeflenmiştir.

Çevre Mühendisliği Bölümünde 38 yıllık deneyim ve yaklaşık bu sürede Çevre Mühendislerine Temel İşlemler dersi vermenin bilgi birikimiyle geleceğin meslektaşlarına atfedilerek bu kitap hazırlanmıştır. İleri düzey lisans veya lisansüstü öğrenciler, su ve atık su arıtma sistemleri tasarımcıları ve araştırma görevlileri için yüksek değerde olacağını umuyorum.

Prof. Dr. Yüksel ARDALI

Ocak, 2025

İÇİNDEKİLER

Önsöz	
Kısaltmalar	4
1. Giriş	5
2. Çevre Mühendisliğinde Kimyasal Termodinamik ve Kinetik	22
3. Termodinamik ve Reaksiyon Kinetiği	29
4. Dengeleme	61
5. Karıştırma	70
6. Nötralizasyon	98
7. Çöktürme-Sedimentasyon	115
8. Gaz Transfer ve Havalandırma	160
9. Reaksiyon ve Reaktörler	176
10. Koagülasyon-Flokülasyon	191
11. Yüzdürme-Flotasyon	231
12. Adsorpsiyon	253
13. İyon Değişimi	283
14. Filtrasyon	305
15. Kimyasal Çöktürme	329
16. Kimyasal Oksidasyon	348
17. Elektrokimyasal Arıtım	376
18. Kavitasyon	405
19. Hava Sıyırma	418
20. Dezenfeksiyon	433
21. Membranlar	451

KISALTMALAR

AAD: Akış akımı dedektörü
AAT: Atıksu Arıtma Tesisi
AB: Avrupa Birliği
AEM: Anyon Değiştirici Membran
AKM: Askıda Katı Madde Miktarı
AOP: Gelişmiş Oksidasyon Prosesleri
BDST: Bed Depth Service Time [YDSS: Yatak Derinliği-Servis Süresi
BOİ: Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı
BET: Brunaue -Emmet-Teller izotermi
ÇHY: Çözünmüş Hava Yüzdürme
ÇO: Çözünmüş Oksijen
DSÖ: Dünya Sağlık Örgütü- (World Health Organization-WHO)
ED: Elektrodiyaliz
EDI: Elektrodionizasyon Prosesi
EFe: Elektro-Fenton
EF: Elektroflotasyon
EK: Elektrokoagülasyon
EO: Elektrokimyasal Oksidasyon
EPA: Environmental Protection Agency [Çevre Koruma Ajansı]
NPDES: National Pollutant Discharge Elimination System
GAK: Granül Aktif Karbon
GMTY: Günlük Maksimum Toplam Yük
HAS: Hidrolik Alıkonma Süresi
H/K: Hava/Katı Madde Oranı [A/S: Air/Solid]
ILEC: Uluslararası Göl ve Su Rezervuarları Derneği
İO: İleri Osmoz Prosesi
İOP: İleri Oksidasyon Prosesler
KAV: Kaviteleşme Prosesi
KAV-İOP: Kaviteleşmeye Dayalı İleri Oksidasyon Prosesleri
KOİ: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
MBR: Membran Biyoreaktörleri
MD: Membran Distilasyon Prosesi
MF: Mikrofiltrasyonu
MK: Membran Kontaktör Prosesi
NF: Nanofiltrasyon
NTU: Nephelometric Turbidity Unit
PV: Pervaporasyon Prosesi
Re: Reynold sayısı
SÇD: Su Çerçeve Direktifi [WFD: Water Framework Directive]
SKKY: Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği
SKTR: Sürekli Karıştırmalı Tank Reaktörü
TAKM: Katı Madde Yüğü
TO: Ters Osmoz
UF: Ultrafiltrasyon
UOB: Uçucu Organik Bileşik
UV: Ultraviyole
ZAK: Zayıf Asit Katyon

Bugün, belediyeler ve sanayi kuruluşları, atık sularını herhangi bir su kaynağına deşarj etmeden önce tarafından belirlenen sınırlara uymak zorundadırlar. Bu sınırlar, halk sağlığını korumak, su kaynaklı hastalıkların yayılmasını önlemek, nehir ve göl suyu kalitesini korumak ve estetik açıdan uygunluğu sağlamak amacıyla tasarlanmıştır. Standartlar, kirleticilerin önlenmesi ve giderilmesi için “En İyi Uygulanabilir Mevcut Teknoloji” ile ulaşılabilir bir kontrol düzeyini temsil eder.

Kanalizasyon sistemlerine atıksu deşarjı için uygulanacak temel ilkeler belirlenmiştir (8):

- a) Kanalizasyon sistemi bulunan yerlerde her türlü atıksuların kanalizasyon şebekesine bağlanması, ilke olarak bir hak ve mecburiyettir.
- b) Kanalizasyon sistemleri tahrip edilemez ve kullanım amaçları değiştirilemez.
- c) Atıksu oluşumuna neden olan gerçek ve tüzel kişiler, kanalizasyon sisteminden, arıtma ve/veya bertaraf amacıyla kurulmuş arıtma ve deşarj tesislerinden yararlanmalarının doğuracağı bütün harcamaları karşılamakla yükümlüdür.
- d) Atıksu miktarının belirlenmesi için, içme suyu şebekesi haricinden su temin edenler, temin ettiği su miktarını alt yapı tesisleri yönetimine belgelemek ve bedeli karşılığında kanalizasyon sistemine bağlanmak zorundadır.
- e) Bir endüstriyel atıksuyun kanalizasyon sistemine doğrudan bağlanabilmesi, ya da vidanjör veya benzeri bir taşıma aracı ile taşınarak deşarj edilebilmesi için;
 - 1) Kanalizasyon sisteminin yapısına ve çalışmasına zarar verip engel olmaması,
 - 2) Çalışan personel ve civar halkı için sağlık sakıncası yaratmaması,
 - 3) Kanalizasyon sisteminin bağlandığı arıtma tesisinin çalışmasını ve verimini olumsuz yönde etkilememesi,
 - 4) Biyolojik arıtma tesisinde arıtılamayacak maddeler içermemesi, ve
 - 5) Atıksu arıtma tesisinde (AAT) oluşacak çamur ve benzeri artıkların uzaklaştırılmasını, kullanılmasını zorlaştırmaması ve çevre kirlenmesine yol açacak nitelik kazanmalarına neden olmamasıdır.

Atıksu arıtımı için uygulanabilir olduğu genelde kabul edilmiş yöntemler, “Atıksu Arıtma Tesisleri Teknik Usuller Tebliği”nde (3) tanımlanmaktadır. Türkiye’de su kaynaklarının korunması, yönetilmesi ve sürdürülebilir kullanımı ile ilgili temel düzenlemeler Su Kanunu Taslağı (11) ile düzenlenmektedir. Su kaynaklarının yönetimini, kullanımını ve korunmasını düzenleyen birçok yasa, yönetmelik ve kararname bulunmaktadır.

1.1. Çevre Mühendisliğinde Temel İşlemler ve Prosesler

Çevre Mühendisliği, doğal kaynakların korunması, sürdürülebilir kullanımının sağlanması ve çevresel kirliliğin önlenmesi amacıyla çeşitli mühendislik tekniklerinin uygulandığı disiplinler arası bir alandır. Hızla artan nüfus, sanayileşme ve kentleşme gibi faktörler, su, hava, toprak ve enerji kaynakları üzerinde ciddi baskılar oluşturmakta ve çevresel sorunların çözümünü her zamankinden daha önemli hale getirmektedir. Bu bağlamda temel işlemler ve prosesler, çevre mühendisliği uygulamalarının temel yapı taşıdır.

Çevresel kirleticilerin belirlenmesi, azaltılması veya ortadan kaldırılması için uygulanan fiziksel, kimyasal, biyolojik ve termal işlemler, mühendislik tasarımlarının etkinliğini belirleyen önemli faktörlerdir. Atık su arıtma, hava kalitesi yönetimi, katı atık bertarafı ve enerji geri kazanımı gibi çevresel süreçlerde, bu işlemler bir arada veya birbirini tamamlayacak şekilde kullanılır. Örneğin, bir atık su arıtma tesisinde fiziksel işlemlerle katı maddeler sudan ayrılırken, kimyasal çöktürme ve biyolojik arıtma gibi proseslerle organik ve inorganik kirleticilerin giderimi sağlanır.

Temel işlemler ve prosesler yaklaşımı, sadece çevresel kirliliğin kontrol altına alınmasını sağlamakla kalmaz, aynı zamanda geri dönüşüm ve enerji kazanımı gibi uygulamalarla sürdürülebilir kalkınmaya da katkıda bulunmalıdır. Böylece, Çevre Mühendisliği, hem doğanın korunmasını hem de gelecek nesillere yaşanabilir bir çevre bırakılmasını amaçlayan yenilikçi çözümler sunacaktır.

Çevre Mühendisliğinde temel işlemler ve prosesler, çevresel sorunların çözümüne yönelik olarak su, hava, toprak ve atık yönetimi süreçlerini kapsar. Bu işlemler, kirliliğin azaltılması, geri dönüşüm, kaynak verimliliği ve sürdürülebilirlik gibi amaçlarla uygulanır. Temel işlemler, fiziksel, kimyasal, biyolojik ve termal işlemler olarak sınıflandırılabilir. Günümüzde sürdürülebilir yaklaşımla hem suyun geri kazanımı ve yeniden kullanımı hem de kirliletiçi olarak doğaya zarar verdiği bilinen kimyasal maddelerin tekrar kullanımının sağlanarak hem kaynaklar korunmuş olacaktır hem de döngüsel ekonomiye katkı sağlaması beklenmektedir.

Bu kitap, çevre mühendisliğinde sıkça karşılaşılan su arıtımında temel işlemler ve prosesleri detaylı bir şekilde ele alarak, bu alanda çalışan çevre mühendisleri ve araştırmacılar için önemli bir rehber niteliği taşımaktadır.

1.2. Türkiye'deki su kaynaklarına ilişkin bazı düzenlemeler:

1. Anayasa: Su kaynaklarının devletin hüküm ve tasarrufu altında olduğunu belirtir. Su kaynaklarının korunması ve kullanılması kamu yararına olacak şekilde düzenlenir (9).

2. Çevre Kanunu (1983, 2872 sayılı Kanun): Bu kanun, çevrenin korunması ve sürdürülebilir kalkınmanın sağlanması amacıyla çeşitli önlemler ve standartlar belirler (5). Su kaynaklarının kirliletilmesi bu kapsamda yasaklanmış olup, kirliletiçi faaliyetler için cezai yaptırımlar öngörülmüştür.

3. Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği (2004): Su kirliliğini önlemek ve su kalitesini korumak amacıyla çıkarılmıştır (12). Bu yönetmelik, içme suyu havzalarının korunması, deşarj standartlarının belirlenmesi, atık suların arıtılması ve yeraltı sularının korunması gibi konuları kapsar.

4. Tarım ve Orman Bakanlığı (Su Yönetimi Genel Müdürlüğü): Su kaynaklarının yönetimi ile ilgili politikalar ve stratejiler bu müdürlük tarafından yürütülür. Su kaynaklarının verimli ve sürdürülebilir kullanımı, su kıtlığına karşı alınacak tedbirler ve taşkın kontrolü gibi sorumluluklar bu müdürlük altındadır.

5. İçme Suyu Temini ve Dağıtımı: Belediyeler ve su idareleri, içme suyunun temin edilmesi, dağıtılması ve atık su arıtım tesislerinin yönetiminden sorumludur. Özellikle büyük şehirlerde bu hizmetler, su ve kanalizasyon idareleri tarafından yürütülür.

6. Sulama Yönetimi: Su kullanımında tarımsal sulama önemli bir yer tutar. Devlet Su İşleri Genel Müdürlüğü (DSİ), sulama projeleri, barajlar, göletler ve nehir yönetimi gibi su kaynaklarını geliştirmeye yönelik faaliyetlerden sorumludur.

7. Avrupa Birliği (AB) Uyum Yasaları ve Su Çerçeve Direktifi: Türkiye, Avrupa Birliği'ne katılım sürecinde Su Çerçeve Direktifi'ne uyum sağlamayı taahhüt etmiştir. Bu direktif (16), su kaynaklarının ekosistem temelli yönetimini esas alır ve su havzalarının korunmasını hedefler.

8. Yeraltı Suları Hakkında Yönetmelik: Yeraltı sularının korunması ve bu kaynakların yönetimiyle ilgili düzenlemeleri içerir (16). Yeraltı sularının izinli kullanımı ve kirliliğe karşı alınacak tedbirleri belirler.

9. Sulak Alanların Korunması Yönetmeliği: Sulak alanlar, ekolojik ve biyolojik çeşitlilik açısından önemli alanlardır. Bu yönetmelik, sulak alanların korunması ve sürdürülebilir kullanımı için çeşitli tedbirler alır.

Bu kanun ve düzenlemelerin dışında, Türkiye'de su kaynakları üzerinde denetim, yönetim ve uygulama görevleri çeşitli bakanlıklar ve yerel yönetimler tarafından yürütülmektedir.

1.3. Türkiye'nin Yıllık Su Potansiyeli

Dünyanın toplam su varlığının %1,2'sinden bile daha az olan erişilebilir tatlı su kaynakları başta kirlilik, kuraklık, iklim değişikliği, nüfus artışı, su kayıpları, sürdürülebilir olmayan aşırı kullanımlar gibi pek çok tehditle karşıya karşıyadır. Suyun kalite ve miktar olarak uygun ve erişilebilir olması; gıda güvenliği, enerji arzı, çevresel (ekosistemlerin ve diğer canlıların) su gereksinimi, sürdürülebilir kalkınma ve sürdürülebilir refah ve bütün bunlara bağlı olarak insanlığın geleceği için de son derece önemlidir. Türkiye'nin yüz ölçümü 78 milyon ha olup, yıllık toplam kullanılabilir su miktarı yaklaşık 112 milyar m³'tür. Ülkemiz 2022 yılı nüfusu dikkate alındığında, kişi başına düşen yıllık su miktarı 1313 m³'tür (6). Falkenmark indikatörüne (su kıtlığı indeksi) göre kişi başı su potansiyelinin 1700 m³'ten fazla olması gerekmektedir. Yılda kişi başına düşen su miktarı 1700 ~ 1000 m³ arası olan ülke veya bölgelerin “su sıkıntısı” içinde oldukları ifade edilmektedir. Bu bakımdan, Ülkemiz “su stresi” sınıfında yer almaktadır. Artan nüfusla birlikte kişi başına düşen kullanılabilir yıllık su miktarının 2030 yılında 1200 m³, 2040 yılında 1116 m³, 2050 yılında ise 1069 m³'e kadar düşmesi beklenmektedir. Ülkemizde 2022 yılı su kullanım istatistiklerine göre, toplam 57 milyar m³ su tüketilmiştir. Bu miktarın 44 milyar m³'ü (%77) sulama amaçlı, 13 milyar m³'ü (%23) ise içme-kullanma (%12) ve endüstriyel (%11) amaçlarla kullanılmıştır. Sektörel su kullanımlarının yaklaşık %71'i yerüstü sulardan, %29'u ise yeraltı sularından temin edilmektedir. Bu değer yıllık kullanılabilir su potansiyelinin %51'ine karşılık gelmektedir (6). İklim değişikliği de, Türkiye'de su kaynakları üzerinde ciddi bir tehdit oluşturmaktadır. Azalan yağış miktarı, artan sıcaklıklar ve buharlaşma, Türkiye'nin mevcut kullanılabilir su potansiyelini azaltmaktadır. Özellikle yaz aylarında görülen kuraklıklar, su kaynaklarının sürdürülebilir yönetimi için önemli zorluklar yaratmaktadır.

Dünya genelinde, hızlı nüfus artışı, kentleşme ve sanayileşme ile birlikte atıksu miktarı hızla artmaktadır. Atıksu, evsel, endüstriyel, tarımsal ve diğer faaliyetlerden kaynaklanan kirlenmiş su olarak tanımlanır. Atıksu yönetimi, su kaynaklarının korunması ve sağlıklı bir çevrenin sürdürülebilmesi açısından büyük önem taşır. Dünyada her gün yaklaşık 350 milyar m³ atıksu üretilmektedir. Bu atıksuların büyük kısmı evsel kullanım, endüstri ve tarımdan kaynaklanmaktadır. Dünya'da üretilen atıksuyun yaklaşık %80'i arıtılmadan doğrudan çevreye deşarj edilmektedir. Özellikle düşük ve orta gelirli ülkelerde atıksuların arıtılma oranı çok düşüktür. Gelişmiş ülkelerde atıksuların büyük bir kısmı arıtılabilirken, gelişmekte olan ülkelerde atıksu arıtma tesisleri yetersiz kalmaktadır. Gelişmiş ülkelerde arıtılan atıksu oranı %70'in üzerindeyken, düşük gelirli ülkelerde bu oran %10-20 arasında değişmektedir.

Atıksuların sınıflandırılması aşağıdaki gibidir:

Evsel Atıksu: Hanelerden kaynaklanan, tuvalet, duş, mutfak gibi kullanım alanlarından gelen su. Bu atıksular genellikle organik maddeler, nutrient, çeşitli kimyasal maddeler içerir.

Endüstriyel Atıksu: Sanayi tesislerinden kaynaklanan atıksular, ağır metaller, kimyasal maddeler, yağlar ve toksik maddeler içerebilir.

Tarımsal Atıksu: Tarımsal faaliyetlerden kaynaklanan atıksular genellikle gübre, pestisitler ve kimyasal maddelerle kirlenmiş su içerir.

Gelişmiş ülkelerde, atıksu üretimi daha yüksek olmasına rağmen, arıtma kapasitesi de daha yüksektir. Avrupa ülkeleri, ABD, Kanada ve Japonya gibi ülkelerde atıksu arıtma oranları %70-90 civarındadır. Gelişmekte olan ülkelerde atıksu arıtma altyapısı genellikle yetersizdir. Afrika, Güney Asya ve Latin Amerika'nın bazı bölgelerinde atıksuların büyük bir kısmı arıtılmadan nehirler, göller veya denizlere deşarj edilmektedir. Bu bölgelerde arıtılmayan atıksu oranı %90'a kadar çıkabilmektedir. Su kıtlığı yaşayan ülkeler, arıtılmış atıksuyu geri kazanarak tekrar kullanmaktadır. Küresel olarak atıksuların yalnızca %3-4'ü yeniden kullanılmaktadır, ancak bu oran su kıtlığı yaşayan bölgelerde hızla artmaktadır.

Atıksu arıtımının ve geri dönüşümünün artırılması, su kaynaklarının sürdürülebilir yönetimi için büyük önem taşır. Gelecekte, daha fazla ülke atıksu geri dönüşümüne yatırım yaparak su kaynaklarını korumayı hedeflemektedir. Doğal arıtma yöntemleri (yapay sulak alanlar, biyolojik filtreler vb.) ve yeşil altyapı uygulamaları, atıksu yönetiminde çevre dostu çözümler olarak öne çıkmaktadır.

Türkiye, atıksuların arıtılması ve yönetimi konusunda çeşitli altyapı ve yasal düzenlemelere sahiptir. Özellikle büyük şehirler ve sanayi bölgelerinde atıksu arıtma tesislerinin yaygınlaşmasıyla önemli ilerlemeler kaydedilmiştir. Ancak kırsal bölgeler ile küçük yerleşim yerlerinde atıksu arıtımı hâlâ yetersizdir. 2023 yılı itibarıyla Türkiye genelinde atıksu arıtma tesisi sayısı yaklaşık 1200'e ulaşmıştır. Bu tesislerde genellikle fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma yöntemleri kullanılmaktadır. Kanalizasyon sistemine bağlı nüfusun yaklaşık %90'ının atıksuları arıtılmaktadır. Ancak bu oran tüm bölgelerde eşit değildir; özellikle kırsal alanlarda arıtma oranları oldukça düşüktür. Atıksu yönetimi, çeşitli zorluklarla karşı karşıyadır. Kırsal alanlarda kanalizasyon altyapısının ve arıtma tesislerinin yetersizliği önemli bir sorundur. Sanayileşmenin yoğun olduğu bölgelerde ise endüstriyel atıksuların yeterince arıtılmadan doğaya bırakılması su kirliliğine yol açabilmektedir. İklim değişikliği de Türkiye'nin su kaynaklarını ve atıksu yönetimini olumsuz etkilemektedir. Kuraklık dönemlerinde suyun verimli kullanımı ve atıksuların geri kazanımı daha da önemli hâle gelmektedir.

1.4. Standartlar

Su standartları, suyun kalite özelliklerini belirlemek için kullanılan kriterler olup genellikle alıcı ortam standartları ve deşarj standartları olarak iki temel kategoriye ayrılır. Bu standartlar, alıcı su ortamlarının belirli bir kaliteyi korumasını ve ekolojik dengenin sürdürülebilirliğini sağlar. Deşarj standartları, bir tesisin (örneğin, endüstriyel tesisler, arıtma tesisleri) atık suyunu doğrudan bir alıcı ortama veya kanalizasyona bırakmadan önce karşılaması gereken kalite kriterleridir. Bu standartlar, deşarj edilen suyun alıcı ortama zarar vermemesi için belirlenmiştir. Hem alıcı ortam standartları hem de deşarj standartları Çevre, Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı tarafından denetlenir. Alıcı ortam standartları, Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'nin (SKKY) Ek-1 tablosunda tanımlanmıştır. Deşarj standartları ise SKKY'nin (10, 12) ilgili maddeleri ve sektörel yönetmeliklerde belirtilir. Örneğin, belirli bir fabrikadan çıkan suyun kirlilik yükü bu standartlara uygun olmalıdır. Dünya genelinde su standartları farklı ülkelerde kullanılan yasal düzenlemeler, uluslararası normlar ve sektörler arası anlaşmalarla tanımlanır. Bu standartlar hem alıcı ortam hem de deşarj standartları için uygulanmaktadır. Dünyada yaygın olarak kullanılan bazı standartlar ve sistemler:

Alıcı ortam standartları genelde su kaynaklarının korunması ve sürdürülebilirliği için kullanılır.

Amerika Birleşik Devletleri (ABD):

Clean Water Act (CWA): ABD'de su kaynaklarını koruma amacıyla oluşturulan en önemli yasadır (4). Su kalitesi kriterleri, alıcı ortamlara göre belirlenir.

Environmental Protection Agency (EPA): EPA, su kalitesine yönelik standartlar belirler (7). Standartlar arasında pH, çözünmüş oksijen, besin maddeleri (azot, fosfor) gibi parametreler yer alır.

Avrupa Birliği (AB):

Su Çerçeve Direktifi-SÇD (Water Framework Directive-WFD): AB üye ülkelerinde tüm su kütleleri için çevresel kalite standartlarını kapsar (17). Sular ekolojik ve kimyasal durumlarına göre sınıflandırılır.

Dünya Sağlık Örgütü-DSÖ (World Health Organization-WHO): DSÖ, içme suyu için kalite standartları yayımlar. Ancak bu standartlar alıcı ortamlarla da ilişkilidir (18). Özellikle halk sağlığını etkileyen patojenik mikroorganizmalar, kimyasal maddeler ve toksik kirleticiler için rehber değerler sunar.

ISO 14046: Su ayak izini hesaplama ve yönetim için rehberlik eder (13, 14).

Uluslararası Göl ve Su Rezervuarları Derneği (ILEC): Göl ve rezervuarların korunmasına yönelik standartlar oluşturur.

Deşarj standartları, özellikle endüstriyel ve evsel atık suların yönetimini düzenler.

ABD: National Pollutant Discharge Elimination System (NPDES): Tesislerin alıcı ortama deşarj yapmadan önce izin almasını gerektirir (15). Biyokimyasal oksijen ihtiyacı, kimyasal oksijen ihtiyacı, toplam askıda katı madde gibi parametreler üzerinden sınır değerler tanımlar.

Avrupa Birliği: Atık Su Direktifi (Urban Wastewater Treatment Directive 91/271/EEC): Özellikle evsel atık suların ve belirli endüstriyel sektörlerin arıtma standartlarını düzenler (16).

Asya:

Çin: Çevre Koruma Kanunu" kapsamında atık su deşarj standartları belirlenmiştir. Farklı sektörler için detaylı standartlar bulunur.

Hindistan: Merkezi Kirlilik Kontrol Kurulu (CPCB), endüstriyel ve evsel atık su için özel deşarj standartları uygular.

Dünya Bankası: Dünya Bankası, projelerinde uyguladığı Çevresel ve Sosyal Standartlar çerçevesinde alıcı ortama ve deşarja ilişkin kriterler belirler.

Uluslararası Standartlar:

ISO Standartları:

ISO 24512: İçme suyu ve evsel su arıtımını içermektedir.

ISO 24511: Atık suyun yönetimi ve arıtımını içermektedir.

ISO 14000 serisi: Çevresel yönetim sistemlerini tanımlamaktadır.

UNESCO ve UNEP:

Özellikle gelişmekte olan ülkelerde sürdürülebilir su yönetimi için rehberlik sağlar.

Kullanım Alanına Göre Standartlar:

İçme Suyu: WHO, EPA, AB standartlarıdır.

Sanayi ve Endüstri: Sektörel bazlı ISO, EPA, Çin standartlarıdır.

Tarım ve Sulama: FAO ve ulusal düzenlemeleridir.

Rekreasyonel Kullanım: AB'nin Yüzme Suyu Direktifi, EPA yüzme suları rehberidir.

1.5. Debi Ölçümleri

Su debisi, bir akarsu, kanal, boru veya başka bir su kaynağından belirli bir zamanda geçen su miktarını ifade eder (8).

$$Q = A \times V \quad (1)$$

Burada; Q: debi (m³/s veya L/s); A: kesit alanı (m²) ve V: akış hızıdır (m/s).

Su debisi farklı yöntemlerle belirlenir:

a. Doğrudan Ölçüm Yöntemleri

1. Hız Alanı Yöntemi:

Su akış hızı, akış ölçer cihazları veya mekanik ölçüm cihazlarıyla ölçülür. Kanalin veya borunun kesit alanı hesaplanır. Debi hesabı, ölçülen hız ve kesit alanı çarpılarak debi bulunur.

2. Taşan Depo (Volume Over Time) Yöntemi: Kapalı bir sistemden akan suyun belirli bir süre içinde biriktirildiği hacim ölçülür.

$$Q = V \times \tau \quad (2)$$

Burada; V: hacim (m³ veya L) ve τ : zamandır (s)

b. Dolaylı Ölçüm Yöntemleri

1. Manning Formülü (Doğal Kanallarda): Açık kanallarda kullanılan ampirik bir yöntemdir.

$$Q = \frac{1}{n} A R^{2/3} S^{1/2} \quad (3)$$

Burada; Q: akış debisi (m³/s); n: Manning pürüzlülük katsayısı; A: akışın kesit alanı (m²) ve R: hidrolik yarıçaptır (m) .

$$R = A/P \quad (4)$$

Burada; P: kanalın ıslak çevresi (m) ve S: yatak eğimi yükselti değişikliği/kanal uzunluğudur(m/m).

2. **Weir (Savak) Yöntemi:** Su akışı bir savaktan geçirilir ve su yüksekliği ölçülerek debi hesaplanır.
3. **Venturi Metodu (Basınç Farkı Yöntemi):** Venturi boruları veya daralan bir yapı kullanılarak suyun basınç farkı ölçülür. Bu fark, akış hızına ve debiye dönüştürülür.
4. **Akustik Yöntemler:** Akustik doppler ile ağırlıklı olarak geniş ve derin nehirlerde, cüce muline ile dar ve sık akarsularda ölçüm yapılmaktadır. Su seviyesine bağlı debi değerlerinin doğru hesaplanması için hassas ölçümler yapılmaktadır.

1.6. Henry Yasası

Atıksu arıtma süreçlerinde gazların çözünürlüğünü, transfer hızlarını ve sistem tasarımlarını etkileyen kritik bir parametredir. Özellikle havalandırma, sıyırma ve biyolojik süreçlerde, su ve gaz fazları arasındaki dengeyi kontrol etmek için kullanılır. Sürecin verimli çalışması için Henry sabitinin doğru bir şekilde değerlendirilmesi ve sistem tasarımına entegre edilmesi önemlidir (8).

Henry sabiti, bir gazın bir sıvıda çözünürlüğünü tanımlayan temel bir termodinamik parametredir. Henry Yasası, bir gazın sıvıdaki çözünmüş konsantrasyonunun (C) gazın sıvı üzerindeki kısmi basıncıyla (P) doğru orantılı olduğunu ifade eder:

$$C = k_H P \quad (5)$$

Burada; C: sıvıdaki çözünmüş gaz konsantrasyonu (mol/L veya mg/L); k_H : Henry sabiti (mol/(L·atm) veya diğer birimlerde) ve P: gazın sıvı üzerindeki kısmi basıncıdır (atm).

Henry Sabiti ve Atıksu Arıtımındaki Önemi

Henry sabiti, gazların sıvı faza geçişi veya sıvıdan gaz fazına transferini kontrol eden bir faktör olduğu için atıksu arıtımında kritik bir rol oynar.

1. Havalandırma Süreçleri

Havalandırma, atıksu arıtımında çözünmüş oksijenin (CO_2) sudaki miktarını artırmak için kullanılır. Henry sabiti ile ilişki, oksijenin su içinde çözünürlüğü, Henry sabiti ile belirlenir. Düşük Henry sabiti olan gazlar (oksijen vb.) suda daha fazla çözünür. Oksijenin çözünürlüğü, mikroorganizmaların biyolojik arıtım süreçlerinde organik kirleticileri ayrıştırabilmesi için gereklidir. Havalandırma sistemlerinin tasarımı, oksijenin suya transfer hızını artıracak şekilde yapılır.

2. Gazların Giderimi

Henry sabiti, sudaki çözünmüş gazların gaz fazına aktarılma potansiyelini belirler. Bu durum özellikle amonyak sıyırma veya uçucu organik bileşiklerin (UOB) giderimi için önemlidir. Yüksek Henry sabiti olan gazlar (metan, karbon dioksit vb.) kolayca sıvıdan gaz fazına geçer. Atıksudaki uçucu bileşiklerin (benzen, toluen vb.) giderimi, bu gazların sıvı fazdan uzaklaştırılmasını sağlamaktadır.

3.Dezenfeksiyon ve Gaz Giderim Sistemleri

Klor giderimi: Henry sabiti, sudaki çözünmüş klor gazının (Cl_2) giderimi sırasında gaz fazına geçiş hızını etkiler. Örneğin, klorun Henry sabiti düşükse, klor giderimi daha hızlı gerçekleşir.

Metan giderimi: Anaerobik arıtma süreçlerinde açığa çıkan metan gazı, yüksek Henry sabiti nedeniyle kolayca gaz fazına geçerek sudan ayrışabilir.

4.Sera Gazlarının Giderimi ve Yönetimi

Henry sabiti, sera gazlarının (karbon dioksit, metan vb.) sıvı-gaz fazları arasındaki hareketini kontrol eder. Örneğin atıksu arıtma tesislerinde karbon dioksitin sudan gaz fazına geçişi, sera gazı emisyonlarının yönetilmesinde dikkate alınır.

5.Henry Sabiti ve Gaz Transferi Tasarımı

Atıksu arıtma tesislerinde havalandırma, sıyırma ve diğer gaz transferi süreçlerinin tasarımında Henry sabiti kullanılır. Gaz transfer hızı ($k_L A$) şu şekilde tanımlanır:

$$R = k_L A (C^* - C) \quad (6)$$

Burada; R: gaz transfer hızı; k_L : kütle transfer katsayısı; A: transfer yüzey alanı; C^* : gazın doyumluk konsantrasyonu (Henry sabitine bağlıdır) ve C: mevcut çözünmüş gaz konsantrasyonudur.

Tablo 1. Örnek Gazlar, Henry Sabiti ve Temel İşlemler

Gaz	Henry Sabiti ($\text{mol}(\text{L} \cdot \text{atm})^{-1}$)	Temel İşlemlerde Rolü
Oksijen (O_2)	1.3×10^{-3}	Havalandırmada çözünme
Karbon dioksit (CO_2)	3.4×10^{-2}	Asidifikasyon ve sıyırma
Metan (CH_4)	1.4×10^{-3}	Anaerobik arıtma sırasında gaz fazına geçiş
Amonyak (NH_3)	57 (25°C)	Amonyak sıyırma

1.7.Su Kalitesini Belirleme Aşamaları

- Hedef Kullanım Amacını Belirleme:** İçme suyu, tarımsal sulama, sanayi, rekreasyonel kullanım veya ekosistem koruma gibi farklı amaçlar için kalite kriterleri değişir.
- Numune Alma:** Su kaynağından alınan numuneler, suyun homojenliğini ve temsil edilebilirliğini sağlamak için dikkatlice alınmalıdır. Numune alma noktaları ve sıklığı, suyun kaynağına ve analiz amacına bağlıdır.
- Laboratuvar Analizleri:** Fiziksel, kimyasal ve biyolojik parametreler için analizler gerçekleştirilir.
- Sonuçların Değerlendirilmesi:** Analiz sonuçları standartlarla (ör. WHO, EPA, AB, Türkiye Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği) karşılaştırılır.

Su kalitesini belirlemek için fiziksel, kimyasal ve biyolojik parametreler değerlendirilir (8).

A. Fiziksel Parametreler

1. Renk: Su doğal veya kirletici kaynaklarla renklenebilir.
2. Koku ve Tat: Organik maddeler veya kimyasal kirleticilerden kaynaklanabilir.
3. Bulanıklık: Suda askıda katı madde miktarını gösterir (Nephelometric Turbidity Unit-NTU birimiyle ölçülür).
4. Sıcaklık: Su sıcaklığı, çözülmüş oksijen miktarı ve biyolojik aktiviteler üzerinde etkili olabilir.

B. Kimyasal Parametreler

1. pH: Suyun asidik ($\text{pH} < 7$) veya bazik ($\text{pH} > 7$) olup olmadığını gösterir. Doğal sular genelde 6.5-8.5 aralığındadır.
2. Çözülmüş Oksijen (ÇO_2): Sudaki oksijen miktarını gösterir. Ekosistem sağlığı için kritik bir parametredir.
3. Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı (BOİ): Sudaki organik madde miktarını belirlemek için mikroorganizmaların ihtiyaç duyduğu oksijen miktarıdır.
4. Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ): Kimyasal olarak oksitlenebilir organik ve inorganik madde miktarını gösterir.
5. Besin Maddeleri (Nutrient: Azot ve Fosfor vb.): Tarımsal veya kentsel kirlilik sonucu sudaki nitrat (NO_3^-), amonyak (NH_3), toplam azot (TN) ve toplam fosfor (TP) seviyeleri ölçülür.
6. Ağır Metaller: Kurşun (Pb), civa (Hg), kadmiyum (Cd) gibi toksik metallerin seviyeleri analiz edilir.
7. Tuzluluk ve İletkenlik: Tuz içeriği ve elektriksel iletkenlik ölçümleri yapılır.

C. Biyolojik Parametreler

1. Mikroorganizmalar: Koliform bakteriler, E. coli gibi patojenlerin varlığı, özellikle içme, kullanma ve yüzme suları için kontrol edilir.
2. Alg ve Fitoplankton: Alg patlamaları veya diğer biyolojik faaliyetlerin su kalitesini etkileyip etkilemediği kontrol edilir.
3. Makrozoobentoz ve Balık Çeşitliliği: Ekosistem sağlığını değerlendirmek için biyolojik çeşitlilik analiz edilir.

1.8. Çevre Mühendisliğinde kullanılan fizikokimyasal temel işlemler

Bu kitapta Çevre Mühendisliğinde temel işlemler ve kavramlar, su ve atıksu arıtımı uygulamalarında kullanılan fiziksel, kimyasal ve ileri arıtım süreçleri verilmiştir. Bu temel kavramlar, çevresel kirliliğin önlenmesi, azaltılması ve kontrol edilmesinde önemli bir rol oynar.

Fiziksel işlemler, kirlilik maddelerini mekanik veya fiziksel yöntemlerle ayrıştırmayı hedefler.

a. Sedimentasyon (Basit Çöktürme): Yoğunluğu yüksek katı maddelerin yer çekimi etkisiyle atıksudan ayrılmasıdır. Çöktürme havuzları ve ön arıtma işlemlerinde kullanılır.

- b. Filtrasyon: Katı maddelerin bir filtre ortamı (kum, aktif karbon vb.) aracılığıyla sudan ayrılmasıdır. İçme suyu arıtımı ve endüstriyel proses suyu arıtımında kullanılmaktadır.
- c. Flotasyon: Su yüzeyine hava kabarcıkları verilerek düşük yoğunluklu katı maddelerin ayrılmasıdır. Yağ ve gres giderimi ve endüstriyel atıksu arıtımında kullanılmaktadır.
- d. Adsorpsiyon: Çözünmüş maddelerin bir yüzeye (aktif karbon vb.) bağlanarak sudan ayrılmasıdır.
- e. Havalandırma: Suyu oksijen transferi için kullanılan bir yöntemdir. Çözünmüş oksijen seviyesini artırma, uçucu maddelerin uzaklaştırılmasıdır.

Kimyasal işlemler, kirleticilerin kimyasal reaksiyonlarla dönüştürülmesi veya uzaklaştırılması içerir:

- a. Koagülasyon ve Flokülasyon: Koagülasyon, ince partiküllerin çökmesini sağlamak için koagülantların eklenmesidir. Flokülasyon ise daha büyük partiküllerin oluşması için karıştırma işlemidir.
- b. Nötralizasyon: Asidik veya bazik atıksuların pH'nı dengelemek için asit veya baz eklenmesidir.
- c. Oksidasyon ve Redüksiyon: Kirleticilerin oksitleyici (ozon, klor vb.) veya indirgeme ajanları (sodyum bisülfat vb.) ile dönüştürülmesidir.
- d. Kimyasal Çöktürme: Çözünmüş kirleticilerin kimyasal reaksiyonlarla çökelek oluşturmalarıdır.

1.9. Atıksu Kalitesini Belirleyen Parametreler

Atıksu kalitesini belirlemek için çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik parametreler ölçülür. Bu parametreler şunlardır:

Fiziksel Parametreler

Renk: Su/atıksuyun organik ve inorganik bileşenlerine bağlı olarak değişir.

Bulanıklık: Suda askıda bulunan katı maddelerin neden olduğu görünüştür.

Katı Maddeler:

Toplam Askıda Katı Madde (TAKM): Suda süspanse haldeki katı maddelerdir.

Toplam Çözünmüş Katı Madde (TÇM): Çözünmüş tuzlar ve minerallerdir.

Sıcaklık: Suyun sıcaklığı biyolojik olarak mikroorganizma gelişim hızını etkiler. Sıcaklık arttıkça suda oluşan reaksiyonların hızı artar ve sudaki çözünmüş oksijen miktarı azalır.

Kimyasal Parametreler

pH: Atıksuyun asidik veya bazik karakterini belirler.

Çözünmüş Oksijen (CO_2): Suyun içindeki çözünmüş oksijen miktarıdır.

Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı (BOI_5): Atıksuyun biyolojik olarak parçalanabilir organik madde içeriğidir.

Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOI): Organik ve inorganik maddelerin oksitlenme kapasitesidir.

Azot ve Fosfor: Amonyak, nitrit, nitrat, toplam azot ve toplam fosfor ölçümleridir.

Ağır Metaller: Kadmiyum, cıva, kurşun, çinko, krom gibi toksik metallerdir.

Yağ ve Gres: Atıksuyun yağ içeriğidir.

Toksik Maddeler: Fenol, siyanür, pestisitler gibi tehlikeli kimyasal maddelerdir.

Biyolojik Parametreler

Mikroorganizma Konsantrasyonu: Toplam koliform, fekal koliform gibi mikrobiyolojik analizlerdir.

Mikrobiyolojik Parametreler

Patojenik mikroorganizmaların (bakteri, virüs, protozoa vb.) analizidir. Halk sağlığı açısından özellikle içme suyu, kullanım suyu ve tarımsal kullanım için önemlidir.

1.10. Atıksu Kalitesinin Belirlenmesi

Örnekleme Yöntemleri: Atıksu kalitesini doğru analiz etmek için homojen ve temsil edici bir örnek alınmalıdır. Anlık (grab) örnekleme ve kompozit örnekleme (belirli zaman aralıklarında toplanan örneklerin karışımı) olarak farklı örnekleme yöntemleri vardır.

Laboratuvar Analizleri: Atıksu örnekleri, ulusal ve uluslararası standartlara uygun yöntemlerle analiz edilir. (ör. APHA, EPA, ISO, Türk Standartları Enstitüsü - TSE).

Referans Değerler ve Standartlar: Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, Su Kalitesi Yönetimi Yönetmeliği, Evsel ve Endüstriyel Atıksu Deşarj Standartları, Avrupa Birliği Su Çerçeve Direktifi (EU Water Framework Directive), Dünya Sağlık Örgütü (WHO) standartları ve ABD Çevre Koruma Ajansı (EPA) kriterleridir.

1.11. Kütle Denklikleri ve Akış Modellerinin Birlikte Kullanımı

Atıksu arıtımında kütle denklikleri ve akış modelleri, arıtma süreçlerinin tasarımı, optimizasyonu ve işletilmesi için kullanılan temel mühendislik araçlarıdır. Bu kavramlar, sistemdeki kirlilik yükünün nasıl taşındığını, dönüştüğünü ve uzaklaştırıldığını anlamaya yardımcı olur. Kütle denklikleri, bir sistemde giren, çıkan, biriken veya tüketilen madde miktarını hesaplamak için kullanılan bir yaklaşımdır. Bu denklikler, arıtma ünitelerinin tasarımı ve performans analizinde önemli bir rol oynar. Atıksu arıtma sistemlerinde kütle denklikleri ve akış modelleri birlikte kullanılarak şu analizler yapılır (8):

1. **Reaktör Boyutlandırma:** Akış modeli seçimi ve kütle denklikleri kullanılarak reaktör hacmi hesaplanır.
2. **Verim Analizi:** Giriş ve çıkış konsantrasyonları karşılaştırılarak kirlilik giderim verimliliği hesaplanır.
3. **Performans Değerlendirmesi:** Hidrolik davranışlar analiz edilerek tasarım optimizasyonu yapılır.
4. **Kimyasal Doz:** Gerekli kimyasal madde miktarlarının doğru hesaplanması sağlanır.

Atıksu arıtma tesislerinin tasarımı ve işletilmesinde önemli olan üç temel kavram günlük maksimum toplam yük, hidrolik yükleme hızı ve hidrolik alıkonma süresidir. Bu kavramlar, bir arıtma tesisinin kapasitesini ve verimliliğini belirlemede kullanılır.

Günlük maksimum toplam yük (GMTY), bir arıtma sistemine giren kirletici maddelerin günlük toplam miktarını ifade eder. Bu yük, genellikle kg/gün veya g/gün biriminde hesaplanır ve arıtma tesisinin tasarımında kritik bir parametredir.

$$GMTY = Q_g \cdot C \quad (7)$$

Burada; Q_g : günlük maksimum debi ($m^3/gün$) ve C : kirletici madde konsantrasyonudur (mg/L).

Organik Yük (BOİ veya KOİ): Atıksuyun biyolojik arıtma sistemlerine uygulanabilir yük miktarını belirler.

Katı Madde Yüğü (TAKM): Çöktürme havuzlarının boyutlandırılmasında kullanılır.

Besin Maddesi Yüğü (Azot, Fosfor): Ötrofikasyonu önlemek için kritik bir parametredir.

Hidrolik Yükleme Hızı (HYH), belirli bir alan üzerine düşen su debisini ifade eder. Özellikle çöktürme tankları, filtrasyon sistemleri ve sulak alanlar gibi alan gerektiren arıtma birimlerinde önemli bir parametredir.

$$HYH = \frac{Q}{A} \quad (8)$$

Genellikle $m^3/m^2 \cdot \text{gün}$ veya m/s olarak ifade edilir.

Burada; Q: akış hızı ($m^3/\text{gün}$ veya m^3/s) ve A: arıtma ünitesinin yüzey alanıdır (m^2).

Hidrolik yükleme hızı; çöktürme havuzlarında askıda katı maddelerin çökmesi için gerekli alanın belirlenmesinde, filtrasyon sistemlerinde filtrelerin su yükü ve geçiş kapasitesinin hesaplanmasında, ayrıca sulak alanlarda doğal arıtma süreçlerinde suyun alana yükleme hızının belirlenmesinde kullanılır. Hidrolik yükleme hızının yüksek olması, arıtma verimini düşürebilir (örneğin, çöktürme verimliliğinin azalmasıyla). Düşük bir hidrolik yükleme hızı ise gereksiz büyük bir tesis tasarımına yol açabilir.

Hidrolik Alıkonma Süresi (HAS): Hidrolik alıkonma süresi, suyun bir arıtma biriminde kalma süresini ifade eder. Arıtma sürecinin etkinliğini belirlemek için önemli bir parametredir.

$$HAS - HRT = \frac{V}{Q} \text{ (sa)} \quad (9)$$

Burada; V: arıtma tankının veya reaktörün hacmi (m^3) ve Q: debidir ($m^3/\text{gün}$ veya m^3/s).

Hidrolik alıkonma süresi ile biyolojik arıtma sistemlerinde mikroorganizmaların organik maddeleri parçalayabilmesi, kimyasal arıtmada reaksiyonların tamamlanabilmesi ve dezenfeksiyon sistemlerinde mikroorganizmaların inaktive edilebilmesi için gereken süreyi belirler.

HAS'nin çok kısa olması durumunda, arıtma etkinliği düşer (örneğin, biyolojik süreçlerde yetersiz organik madde giderimi). Çok uzun HAS ise gereksiz büyük tanklara ve yüksek maliyetlere yol açabilir.

1. Günlük Maksimum Toplam Yük: Sisteme giren toplam kirlilik miktarını belirler ve arıtma kapasitesini sınırlandırır.
2. Hidrolik Yükleme Hızı: Çöktürme ve filtrasyon gibi proseslerde suyun birim alana yükünü ifade eder.
3. Hidrolik Alıkonma Süresi: Su veya atıksuyun, tank veya reaktör içinde ne kadar süre kaldığını tanımlar.

1.12. Atıksu Arıtma Teknolojisindeki Gelişmeler

Doğada, laboratuvarın dışında "saf" su diye bir şey yoktur. Örneğin yağmur suyu bile havadan toprağa düşerken gazlar, katı parçacıklar ve diğer "kirlilikler" olarak taşınır. Su yere çarptığında ve beklendiği gibi dünyanın yüzeyinden aktığında karşılaştığı malzemelerin özelliklerini alır. Örneğin mineraller

çözülür ve normalde sularda bulunan çözünmüş tuzlara katkıda bulunur. Aynı zamanda ayrıışmış bitkilerden veya topraktan gelen organik maddeler de suda çözülür veya taşınır. Bu nedenle sularda birçok doğal kirlilik bulunur. Genellikle bu kirlilikler suyun kullanımını, örneğin içme, yıkama, kullanma gibi faaliyetleri engellemez. Asıl problem insan tarafından kullanılıp daha sonra atılan kirleticiler olacaktır. Atık suyun arıtılmadan deşarj edilmesi, nehirlerde, göllerde ve hatta denizlerde mikroorganizmaların çözünmüş oksijeni tüketmesine ve bunlardaki oksijen konsantrasyonunun azalmasına neden olabilir. Atık su yaklaşık %99,94 sudur ve atık suyun sadece %0,06'sı çözünmüş ve askıda katı maddedir. Atık suyun bulanıklığı, arıtılmamış atık suda 100 ila 350 mg/l arasında değıışen askıda parçacıklardan kaynaklanır. Biyokimyasal oksijen ihtiyacı, mikroorganizmaların atık suyun %65-68'ini parçalamak için beş günde ihtiyaç duyduğu oksijen miktarını ölçer. Arıtılmamış atık suyun BOİ₅'si 100 mg/L ila 300 mg/L arasındadır. Atık suda patojenler veya hastalığa neden olan organizmalar bulunur. Koliform bakteriler hastalığa neden olan organizmaların bir göstergesi olarak kullanılır. Atık su ayrıca besin maddeleri (amonyak ve fosfor gibi), mineraller ve metaller içerir. Amonyak, arıtılmamış atık suda 12-50 mg/L arasında ve fosfor ise 6-20 mg/L arasında değıışebilir (8).

Atık su arıtımı, atık suyun bir su kütleline tekrar girmesinden, araziye uygulanmasından veya yeniden kullanılmasından önce yenilenmesi için çok aşamalı bir işlemdir. Amaç, atık sudaki organik maddeleri, katı maddeleri, besin maddelerini, hastalığa neden olan organizmaları ve diğerkirleticileri azaltmak veya ortadan kaldırmaktır. Su kirliliğinin azaltılmasındaki temel politika “minimum atıksu deşarj yöntemlerin” kullanılması ve “kirliliğin kaynağında önlenmesi” olmalıdır. Bu nedenle; su kullanımını azaltmak, su kaybını azaltmak, alıcı ortam su kalitesinin yükseltilmesi, kalitesi uygun olmayan su kullanımı nedeniyle oluşan sağlık ve sosyal problemlerin çözümü ve arıtılan atık suyu yeniden kullanmak önemlidir.

Geleneksel atık su arıtma, atık sudan katıları, organik maddeleri ve bazen besinleri gidermek için fiziksel, kimyasal ve biyolojik işlemlerin birleşiminden oluşur. Artan arıtma seviyesine göre farklı arıtma derecelerini tanımlamak için kullanılan genel terimler, ön, birincil, ikincil ve üçüncül ve/veya ileri atık su arıtmadır. Bu işlemlerden sonra evsel atık suyu genellikle klor (veya ara sıra ozon veya ultraviyole ışık) kullanılarak dezenfekte edilir.

Ön arıtma: Atık su arıtımında ilk adım olup arıtma tesisindeki pompaları, diğerekipmanları ve ardışık prosesi korumak için atıksudan büyük parçacıkları, kum, çakıl, yağ-gres vb. uzaklaştırılmasıdır. Izgara, elekler, öğütücüler ve kum çöktürme havuzları gibi arıtma prosesleri atık suyun bir arıtma tesisinin girişinde kullanılır. Ayrıca dengeleme, nötralizasyon, kimyasal çöktürme gibi prosesler de özellikle endüstriyel atıksular için ön arıtma olarak kullanılmaktadır.

Birincil arıtma: Birincil arıtmanın amacı çökebilen organik ve inorganik katıların çökeltme yoluyla uzaklaştırılması ve yüzen maddelerin sıyrılma yoluyla uzaklaştırılmasıdır. Birincil arıtma sırasında gelen biyokimyasal oksijen ihtiyacının yaklaşık %25 ila %50'si, toplam askıda katı maddelerin %50 ila %70'i ve yağ ve greslerin %65'i uzaklaştırılır. Bazı organik azot, organik fosfor ve ağır metaller de birincil çökeltme sırasında uzaklaştırılır ancak kolloid ve çözünmüş bileşenler etkilenmez.

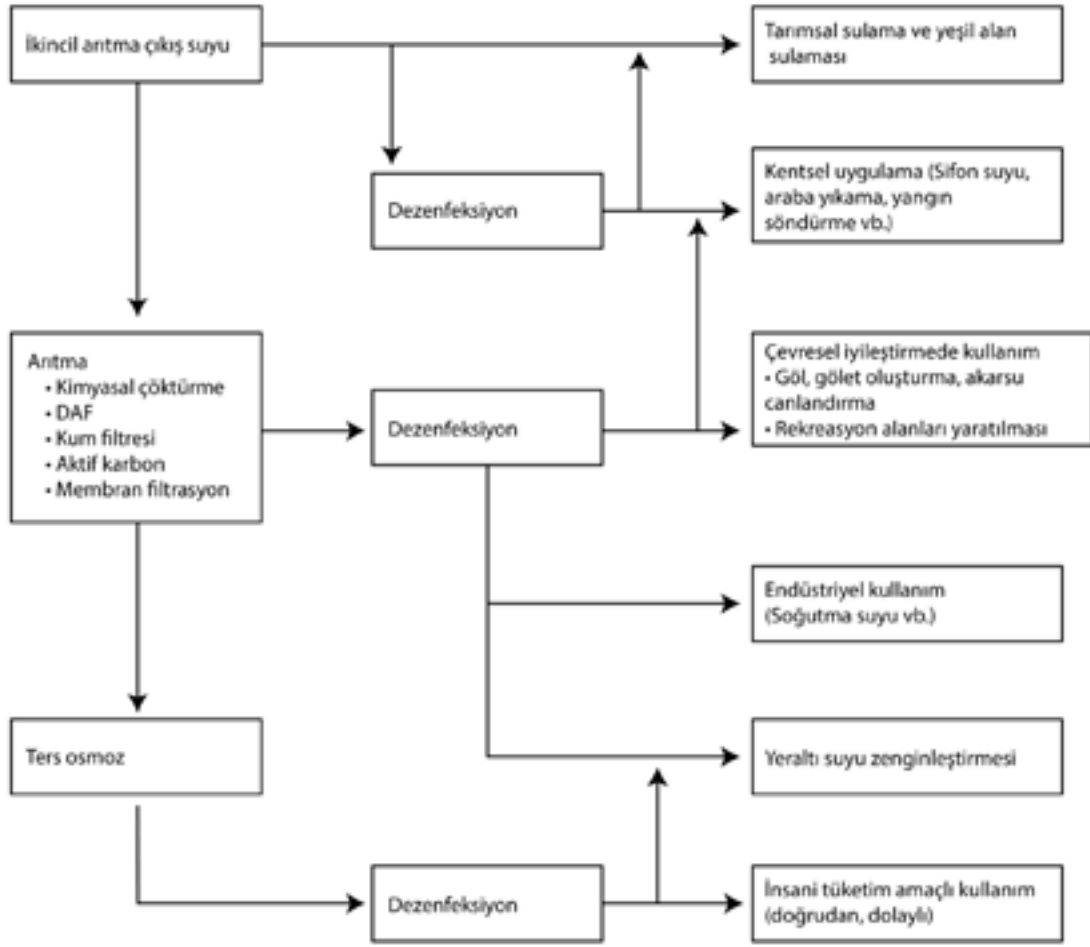
İkincil arıtma: İkincil arıtmanın amacı, birincil arıtmadan gelen atık suyun daha fazla arıtılması ve kalan organik ve askıda katı maddelerin giderilmesidir. Çoğu durumda, ikincil arıtma birincil arıtmayı takip eder ve aerobik biyolojik arıtma prosesleri kullanılarak biyolojik olarak parçalanabilir çözünmüş ve kolloid organik maddelerin giderilmesini içerir. Aerobik biyolojik arıtma, atık sudaki organik maddeyi metabolize eden aerobik mikroorganizmalar (çoğunlukla bakteriler) tarafından oksijen varlığında gerçekleştirilir ve böylece daha fazla mikroorganizma ve inorganik son ürün (çoğunlukla CO₂, NH₃, H₂O vb.) üretilir. İkincil arıtma için, esas olarak mikroorganizmalara oksijenin sağlanma

şekli ve organizmaların organik maddeyi metabolize etme hızı bakımından farklılık gösteren birkaç aerobik biyolojik proses kullanılır.

Tablo 2. Yeniden Kullanım Amacına Göre Arıtma Yöntemleri (8)

Arıtma Seviyesi	Arıtma Seviyesi			
	Birincil arıtma	İkincil arıtma	Filtrasyon ve Dezenfeksiyon	İleri Arıtma
Proses	Çöktürme	Biyolojik arıtma ve dezenfeksiyon	Kimyasal koagülasyon, biyolojik veya kimyasal nutrient giderimi, filtrasyon ve dezenfeksiyon	Aktif karbon, ters osmoz, ileri oksidasyon prosesi, toprakta arıtma vb.
Yeniden Kullanım	Uygun değildir	Yeşil alan salma sulama	Peyzaj ve golf sahası sulaması	Dolaylı insani amaçlı tüketim (yeraltı suyu besleme, içme suyu kaynağının beslenmesi ve yüzeysel su kaynağı beslenmesi ve insani amaçlı tüketim dahil)
		Tarımsal sulama (yenilmeyen ürünler)	Tuvalet rezervuarında kullanım	
		Sınırlı peyzaj sulama	Araç yıkama	
		içme amaçlı kullanılmayan akifer beslemesi	Tarım sulama (yenen ürünler)	
		Endüstriyel soğutma suyu	Sınırlamasız çevresel uygulamalar	
			Endüstriyel kullanım	
İnsan teması	İnsan teması seviyesindeki artış			
Maliyet	Maliyet artışı			

Atık su arıtma süreçlerindeki iyileştirmeler: Birincil ve ikincil arıtma, atık sularda bulunan BOİ ve askıda katı maddelerin çoğunu giderir. Ancak, giderek artan sayıda vakada bu arıtma düzeyinin alıcı suları korumak veya endüstriyel ve/veya evsel geri dönüşüm için yeniden kullanılabilir su sağlamak için yetersiz olduğu kanıtlanmıştır. Bu nedenle, daha fazla organik ve katı giderimi sağlamak veya besin maddelerinin ve/veya toksik maddelerin giderimini sağlamak için atık su arıtma tesislerine ek arıtma adımları eklenmiştir. Bu nedenle, ileri atık su arıtımı, ikincil arıtma prosesleri tarafından normalde elde edilenden daha yüksek kalitede bir atık su üretmek için tasarlanmış veya ikincil arıtmada normalde bulunmayan birim operasyonları içeren herhangi bir prosestir.



Şekil 1. Suyun yeniden kullanılma alternatifleri (8).

İleri atık su arıtımı: İleri atıksu arıtma, kirleticileri azaltmak ve kalitesini iyileştirmek için atıksu arıtımı sürecidir. Atıksudan kirleticileri uzaklaştırmanın ve yeniden kullanılmasını veya çevreye deşarjını güvenli hale getirmenin en etkili yoludur. Atıksu fizikokimyasal arıtma teknolojilerindeki gelişmeler, suyun kirleticilerden etkin bir şekilde arındırılması ve çevresel etkilerin minimize edilmesi amacıyla önemli ilerlemeler kaydetmiştir. Bu teknolojiler, atıksudaki kirleticileri fiziksel ve kimyasal yöntemlerle arıtarak, biyolojik arıtma süreçlerinin yetersiz kaldığı durumlarda çözüm sunar.

1. Gelişmiş Oksidasyon Prosesleri (AOP): Atıksulardaki organik kirleticileri parçalamak için güçlü oksidanlar kullanır. AOP'ler, genellikle UV ışık, ozon, hidrojen peroksit ve benzeri oksidan maddelerin bir arada kullanıldığı yöntemlerdir. Bu süreçler, özellikle mikrokirleticilerin ve toksik bileşenlerin etkili bir şekilde arındırılmasında etkilidir. Ozonlama, kirleticileri oksitleyerek onları zararsız hale getiren yaygın bir AOP yöntemidir.

2. Membran Teknolojileri: Ters osmoz (TO), ultrafiltrasyon (UF) ve nanofiltrasyon (NF) gibi membran teknolojileri, atıksu arıtımında oldukça etkili hale gelmiştir. Bu teknolojiler, suyu ve kirleticileri ayırarak arıtma sağlar. Membran biyoreaktörleri (MBR), biyolojik arıtma ve membran filtrasyonu yöntemlerini birleştirerek daha yüksek kaliteli su elde edilmesini sağlar. Bu sistemler, arıtma kapasitesini artırırken alan kullanımını da azaltır. Yeni nesil grafen bazlı membranlar ve karbon

nanotüpler gibi malzemeler, daha verimli ve daha dayanıklı membranlar üretmek için kullanılmaktadır.

3. Elektrokimyasal Arıtma Yöntemleri: Elektrokimyasal oksidasyon ve elektrokimyasal dezenfeksiyon, atıksularda bulunan kirleticileri elektrotlar aracılığıyla oksitleyerek arındıran bir teknolojidir. Elektrokoagülasyon ve elektroflotasyon, metal iyonlarını, organik maddeleri ve partikülleri suyun dışına çıkaran elektrokimyasal proseslerdir. Bu yöntemler, özellikle ağır metallerin ve toksik bileşenlerin arıtılmasında kullanılır. Elektro-katalitik oksidasyon gibi daha yeni teknolojiler, düşük enerji ile yüksek verimlilik sağlar.

4. Adsorpsiyon Teknolojileri: Aktif karbon ve zeolit gibi adsorban malzemeler, atıksudaki kirleticileri yüzeylerine bağlayarak arıtma işlemini gerçekleştirir. Yeni geliştirilen nano-malzemeler, özellikle organik kirleticilerin adsorpsiyonunda daha yüksek verimlilik sağlar. Karbon nanotüpler ve grafen tabanlı materyaller, adsorpsiyon kapasitesini artırarak, daha verimli arıtma süreçleri sunmaktadır.

5. Koagülasyon ve Flokülasyon Yöntemlerinde İnovasyonlar: Koagülasyon ve flokülasyon, atıksulardaki askıda katı maddelerin ve bazı kirleticilerin giderilmesinde kullanılan yaygın yöntemlerdir. Son yıllarda, bu yöntemlerde kullanılan kimyasal maddelerin etkinliği ve çevresel etkisi üzerine araştırmalar artmıştır. Yeni polimerik koagülantlar ve biyolojik flokülantlar, geleneksel kimyasal maddelere göre daha çevre dostu ve verimli sonuçlar vermektedir. Elektrokimyasal koagülasyon ise, elektriksel enerjiyi kullanarak koagülasyon etkisini artıran bir teknolojidir ve özellikle ağır metal içeren atıksuların arıtılmasında etkilidir.

6. İleri Filtrasyon ve Adsorpsiyon Yöntemleri: İleri oksidasyon yöntemleri ve UV ışık ile kombinasyonlu filtrasyon süreçleri, suyu arındırırken kirleticilerin yok edilmesini sağlar. Fenton reaksiyonu, özellikle asidik ortamlarda organik kirleticilerin arıtılmasında yaygın olarak kullanılır. Bu reaksiyon, hidrojen peroksit ve demir tuzlarının kombinasyonu ile gerçekleşir. Süperkritik sıvı teknolojileri (süperkritik CO₂ kullanımı), kirleticilerin çözünmesi ve arıtılması için kullanılan yeni bir yöntemdir ve özellikle organik çözücüler ile kirlenmiş suyun arıtılmasında etkilidir.

7. Hibrid Sistemler: Atıksu arıtma sistemlerinde, fizikokimyasal yöntemler biyolojik arıtma yöntemleriyle entegre edilerek daha verimli hibrid sistemler geliştirilmiştir. Örneğin, membran biyoreaktörleri (MBR) ve elektrokoagülasyon biyoreaktörleri, biyolojik arıtma ve kimyasal/elektro-işlem süreçlerini birleştirerek suyun daha hızlı ve etkili bir şekilde arıtılmasını sağlar. Ayrıca, adsorpsiyon ve oksidasyon kombinasyonları, daha geniş bir kirletici yelpazesinde etki sağlamak için kullanılmaktadır.

8. Nano Teknolojiler: Nano-malzemeler, özellikle suyun arıtılmasında önemli bir yenilik sunmaktadır. Nanoparçacıklar suyun içindeki kirleticileri hedef alarak, hızlı bir şekilde arındırma sağlar. Nano-filtrasyon membranları ve grafen tabanlı malzemeler, daha küçük partiküllerin ve mikroskobik kirleticilerin giderilmesini sağlayan son derece etkili araçlardır.

Referanslar

1. American Public Health Association. (2017). *Standard methods for the examination of water and wastewater* (23rd ed.). American Public Health Association.
2. Resmî Gazete. (2017, 6 Ocak). *Atıksu toplama ve uzaklaştırma sistemleri hakkında yönetmelik*. <https://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2017/01/20170106-1.htm>
3. Resmî Gazete. (2010, 20 Mart). *Atıksu arıtma tesisleri teknik usuller tebliği* (Sayı: 27527).
4. United States Environmental Protection Agency. (2024, 28 Haziran). *Clean Water Act Section 319 guidelines*. <https://www.federalregister.gov/documents/2024/06/28/2024-14277/2024-clean-water-act-section-319-guidelines>
5. Çevre, Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı. (n.d.). *Çevre Kanunu, su ve atıksu yönetimi ile ilgili yönetmelikler*. <https://cygm.csb.gov.tr/yonetmelikler-i-440>
6. Türkiye Belediyeler Birliği. (n.d.). *Çevre ve su kanunu*. https://www.tbb.gov.tr/online/yayinlar/cevre_ve_su_kanunu/files/publication.pdf
7. Çevre, Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı. (n.d.). *Su verimliliği*. <https://suverimliliği.gov.tr/>
8. United States Environmental Protection Agency. (2024). *Temiz Su Yasası Programı*. <https://www.epa.gov/newsreleases/epa-announces-final-rule-modernize-state-and-tribal-implementation-clean-water-act>
9. Metcalf & Eddy, Inc. (2003). *Wastewater engineering: Treatment and reuse* (4th ed.). McGraw-Hill.
10. Türkiye Cumhuriyeti Adalet Bakanlığı. (n.d.). *Mevzuat bilgi sistemi*. <https://www.mevzuat.gov.tr/>
11. Tarım ve Orman Bakanlığı. (2021). *Su kaynaklarının kalite ve miktar olarak korunması ve izlenmesi grubu çalışma belgesi*. https://cdn.iys.tarimorman.gov.tr/api/File/GetFile/467/Sayfa/1497/1861/DosyaGaleri/su_kaynaklar_inin_kalite_miktar_olarak_korunmasi_ve_izlenmesi_grubu_calisma_belgesi.pdf
12. Tarım ve Orman Bakanlığı. (2024). *Su kanunu taslağı*. <https://www.tarimorman.gov.tr/SYGM/Belgeler/Havza%20H%C4%B0E-Sunumlar/Su%20Kanunu%20Tasla%C4%9F%C4%B1.pdf>
13. Resmî Gazete. (2022, 17 Aralık). *Su kirliliği kontrolü yönetmeliği*. <https://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2022/12/20221217-8.htm>
14. Türk Standardları Enstitüsü. (n.d.). *TSE-Su ayak izi raporlama ve kritik gözden geçirme (TS EN ISO 14046)*. <https://www.tse.org.tr/tag/ts-en-iso-14046/>
15. Türk Standardları Enstitüsü. (n.d.). *TS EN ISO 14001 çevre yönetim sistemi*. <https://www.tse.org.tr/ts-en-iso-14001-cevre-yonetim-sistemi/>
16. United States Environmental Protection Agency. (n.d.). *National Pollutant Discharge Elimination System (NPDES)*. <https://www.epa.gov/npdes>
17. Council of the European Communities. (1991). *Council Directive 91/271/EEC of 21 May 1991 concerning urban wastewater treatment*. <https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/1991/271/oj/eng>
18. European Commission. (2024). *Water Framework Directive*. https://environment.ec.europa.eu/topics/water/water-framework-directive_en
19. World Health Organization. (n.d.). *Drinking water*. <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/drinking-water>

2. ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİNDE KİMYASAL TERMODİNAMİK VE KİNETİK

Yirminci yüzyılın ikinci yarısına kadar, su, hava ve katı atıkların salımını kontrol etmek için üretim operasyonlarında boru sonu arıtma öncelikliydi. Çevre sorunlarının boru sonu arıtmayla sınırlı olmadığına anlaşılmaya, genel çevredeki kirlenici kaderi ve taşınması, atık en aza indirme, kirlilik önleme ve temiz üretime dikkat çekildi. Çevre Mühendisleri, en kritikleri atık arıtımı veya kirlilik önleme için proses tasarımı, taşınım modellemesi, yeşil mühendislik ve risk değerlendirmesi olan çeşitli işlevleri yerine getirir. Fiziksel kimya, kimyasal termodinamik ve kimyasal kinetik de çevre mühendisliği için çok önemlidir.

Kirlilik, yaşam kalitemizi iyileştirmek, temiz su ve hijyen sağlamak için içme amaçlı suyu arıtma, sıhhi kanalizasyonlar inşa etme ve bulaşıcı hastalıkları önlemek için evsel atık su arıtımı alternatifleri geliştirmek zorunda kalmışlardır. Yirmi birinci yüzyılı ile mevcut doğal kaynakların kullanmamıza yardımcı olan hızlı teknolojik ilerlemelerin olduğu bir dönem olmuştur. Bu ilerlemelerle birlikte, sayısız çevre kirliliği sorunu ile karşı karşıya kalınmıştır. Kirlilik istenmeyen ve pahalıdır, ancak modern yaşamın kaçınılmaz bir sonucudur. Gerçek şu ki, kirliliği tamamen ortadan kaldıramayız, ancak azaltabilir ya da doğaya uyumlu hammadde ve teknoloji kullanımı ile çevre problemlerine akılcı ve radikal çözümler bulabiliriz.

Nüfus arttıkça enerji tüketimi önemli ölçüde arttı. Sanayileşmiş ülkelerin ekonomisini yönlendiren çeşitli endüstrileri sürdürmek için doğal kaynakların daha fazla kullanılması gerekmektedir. Ne yazık ki, artan endüstriyel faaliyet ve teknolojik gelişmeler ile antropojenik kirlenici miktarı ve çeşitliliği de artmıştır. Hem gelişmiş hem de gelişmekte olan ülkelerde artan tarımsal faaliyet, artan dünya nüfusunu sürdürmek için gerekli hale getirmiştir. Pestisitlerin ve herbisitlerin yoğun tarımsal kullanımı çevremizin kirlenmesine katkıda bulunmaktadır. Bilim insanları, büyüyen nüfus içindeki bireylerin tüketim alışkanlıkları ve kullandıkları teknoloji türleri gibi diğer değişkenlerin de çevrenin genel sağlığında rol oynadığını kabul etmektedir.

İnsanın çevre üzerindeki etkisini etkileyen tüm bu faktörler ÇENRT denklemi kullanılarak modellenabilir (2, 6):

$$ÇE = N \times P \times T \quad (1)$$

$$ÇE = N \times \frac{GSYİH}{Kişi} \times \frac{ÇE}{GSYİH_{kişi \text{ başına}}} \quad (2)$$

Burada; ÇE: çevresel etki; N: Nüfus; P: Kişi başına üretim / gelir / tüketim; T: Teknoloji faktörü (çevreye olan etki bakımından) ve GSYİH: gayri safi yurtiçi hasıladır.

ÇENRT, çevresel etkinin, nüfus (N), refah (R) ve teknoloji (T) gibi üç faktörün ürünü olduğunu açıklar. Bu denklemin bilim insanlarının üç değişken arasındaki çarpan etkisini veya birleşik etkileşimi anlamalarına olanak sağladığını anlamak önemlidir. Refah tüketime eşittir, üretmek için faaliyetler gerektirir. Refah, bireylerin tüketim seviyelerinin bir göstergesidir. Bu denklemdaki nüfus, N, tartışmasız bir şekilde zamanla ve geometrik bir ilerlemeyle artmaktadır. Sağ taraftaki ikinci terim (GSYİH/kişi), insanların daha iyi bir yaşam için genel özlemini ifade eder ve genellikle de artmaktadır. Sağ taraftaki üçüncü terim (ÇE/kişi başına GSYİH birimi), teknolojik ilerlemelerin ciddi çevresel sonuçlar olmaksızın ne ölçüde sürdürülebileceğini ifade eder. Üçüncü terim, genel çevresel etkiyi sınırlamak ve sürdürülebilir bir çevreye geçişi sağlamak için en aza indirilebilir. Hem toplumsal hem de ekonomik konular, yaşam kalitemizi sürdürüp sürdüremeyeceğimizi ve aynı zamanda

uyarladığımız teknolojilerin çevresel sonuçlarını hafifletip hafifletemeyeceğimizi belirlemede çok önemlidir. Yaşam kalitemizin artması ve sürdürülebilirlik, endüstriyel büyüme ve tarımsal uygulamalardaki iyileştirmelerle ayrılmaz bir şekilde bağlantılıdır. Bu nedenle, kimyasal üretim endüstrisi, özellikle yirminci ve yirmi birinci yüzyıllarda hem üretkenliğin hem de büyümenin ön saflarında yer almıştır. İnsanlık tarihinin tüm dönemi boyunca, bir tahmine göre yaklaşık altı milyon kimyasal bileşik sentezlenmiştir ve bileşiklerin çoğu, her gün kullandığımız çeşitli ürünler için hammadde oldukları için doğaya karışmaları kaçınılmazdır.

2.1. Çevresel Standartlar ve Kriterler

Çevre Koruma Ajansı (Environmental Protection Agency-EPA) (1), belirli bir ortamda belirli bir bileşik için bir standart belirlenmeden önce birkaç adım izlemektedir. Bunlara, çevrede bulunma, insan maruziyeti ve genel nüfusta ve hassas alt popülasyonlarda olumsuz sağlık etkileri riskleri, analitik belirleme yöntemleri, teknik uygulanabilirlik, su sistemlerinin düzenlenmesinin etkileri, ekonomi ve halk sağlığı gibi faktörler dahildir. Çevresel kalite standartları, farklı çevresel ortamlarda bileşikler için izin verilen maksimum kirletici konsantrasyonlarını ifade etmektedir. Bu konsantrasyon sınırlarının insan sağlığını koruması ve ekolojik risk yönetimi için yararlı olması beklenmektedir. Kimyasal maddelerin insanlar ve ekosistemler üzerindeki etkilerinin gerçekçi bir şekilde değerlendirilmesinin, çevresel kalite standartlarını belirlemek için zorunlu olduğu uzun zamandır bilinmektedir. Bunun anlamı, çevre konusundaki endişelerimizin gerçekçi bilimsel yaklaşımlarla yönlendirilmesi gerektiğidir. Çevresel düzenlemelerle ilgili ihtiyatlı bir politika, kabul edilebilir risk lehine kanıt ağırlığını potansiyel faydalara karşı dikkate almalıdır.

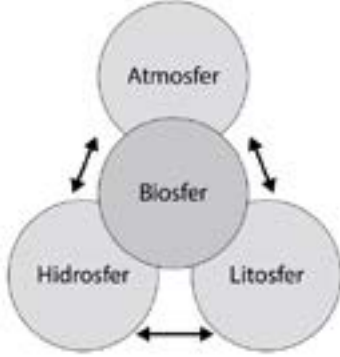
Çevresel farkındalık, kirlilik sorunlarını anlamanın ilk adımındır. Bir yandan, potansiyel etkileri daha iyi anlamalıyız ki kaynaklarımızı en ciddi sorunlara odaklanalım. Öte yandan, mevcut ve ortaya çıkan teknolojileri de daha iyi anlamalıyız ki bunların etkinliğini artırıp maliyetlerini azaltabiliriz. Bu faaliyetler çevre mühendisliği disiplini içindedir. "Çevre Mühendisliği", doğal ve mühendislik ortamlarındaki kimyasal maddelerin kaderi, taşınması ve etkilerinin incelenmesidir ve hem doğal hem de mühendislik sistemlerinde kirliliğin artıtımı, azaltılması ve önlenmesi için seçeneklerin formüle edilmesini içermektedir. Temel bilimlerin, yani kimya, fizik, matematik ve biyolojinin atık artıtımı, kimyasal maddelerin çevresel kaderi ve taşınması ve kirliliğin önlenmesi için uygulamalarını içermektedir. Doğal çevre bileşeni Tablo-1'de verilmiştir.

Tablo-1. Doğal Çevre Bileşimi (8)

Bileşen	Değer
Hava (atmosfer) (kütle)	5.2×10^{18} kg
Su (hidrosfer)(kütle)	1.7×10^{21} kg
Toprak-Arazi (litosfer) (kütle)	1.8×10^{21} kg
Dünyadaki toprak (alan)	1.5×10^{14} m ²
Dünyadaki su (alan)	3.6×10^{14} m ²

Dört ayrı çevresel bileşen vardır: hidrosfer, atmosfer, litosfer ve biyosfer (Şekil 1.). Bunlar, aralarında keskin bir sınırla sürekli temas halinde olabilir (hava-su) veya kesintili olabilir (örneğin, toprak-su). Bazı durumlarda, bir faz diğerinin içinde dağılmış olacaktır (örneğin, suda hava kabarcıkları, havada sis damlacıkları, havada aerosoller ve toz parçacıkları, suda asılı koloidler, suda yağ damlacıkları ve suda sabun kabarcıkları vb.). Bazıları aynı kimyasal bileşime sahip olabilir ancak mekansal özelliklerinde önemli ölçüde farklılık gösterebilir (örneğin, alt troposfer ile üst stratosfer, tabakalı bir

derin su kütlesi veya oldukça tabakalı bir atmosfer). Tüm bitki ve hayvan türlerini içeren biyosfer, genel şemadaki diğer üç bileşenle temas halindedir. Her fazda reaksiyonlar ve dönüşümler meydana gelir ve bileşenler arasındaki kütle ve enerji değişim oranı, ilgili bileşenlerin denge dışı olma derecesinin bir fonksiyonudur.



Şekil 1. Çevresel bileşenler arasında madde değişimi, reaksiyonlar ve denge (8)

2.2. Termodinamik ve Kinetik Uygulamaları

Kimyasal termodinamik, çevresel bileşenlerdeki kirlenici seviyelerini tahmin etmek için denge kavramının uygulanmasında merkezi bir rol oynamaktadır (7). Çevresel bileşenlerde sabit kimyasal bileşime, sıcaklığa ve basınca ulaştıkları ve durumlarını değiştirme eğiliminde olmadıkları bir durumda olduğunu varsayılır. Denge modelleri, kimyasal bileşimi verir ve sistemin verilen denge durumuna ne kadar hızlı ulaştığını vermez. Kabul edilmelidir ki, zamanla değişen (kinetik) bir modelin önemli avantajları olabilir, çevrede gözlemlediğimiz şeylerin çoğu bölmeler arasındaki denge eksikliğinin bir sonucu olarak ortaya çıkar. Çevre içindeki her sistem nihai durumu olarak dengeye doğru çabalar. Bu nedenle, denge çalışması herhangi bir çevre sisteminin nihai durumuna doğru ilk yaklaşımdır.

2.3. Kirlenici Taşınım Modellemesi

Çevrede, kirleniciler çeşitli fazlarla etkileşim halindedir, hem fiziksel hem de kimyasal değişimlere uğradıkları ve sonunda çevreye dahil oldukları bir sürekliliktir. Kütle dengesi ilkesine dayanan taşınım modelleri, çeşitli çevresel ortamlar arasındaki taşımayı ve içindeki dönüşümleri simüle etmek için gereklidir. Buna çoklu ortam yaklaşımı denir. Kütle dengesi ilkesi, emisyon oranlarını ve her bölmedeki bağıl konsantrasyonları elde etmek için bir çoklu ortam taşınım modeli kullanılarak uygulanabilir. Bir kaynaktan çevresel bileşenlerden birine (hava, su veya toprak) salınan bir kimyasal madde düşünelim. Kirlenicinin ekosisteme olan etkisini değerlendirmek için öncelikle çeşitli maruz kalma yollarını belirlememiz gerekir.

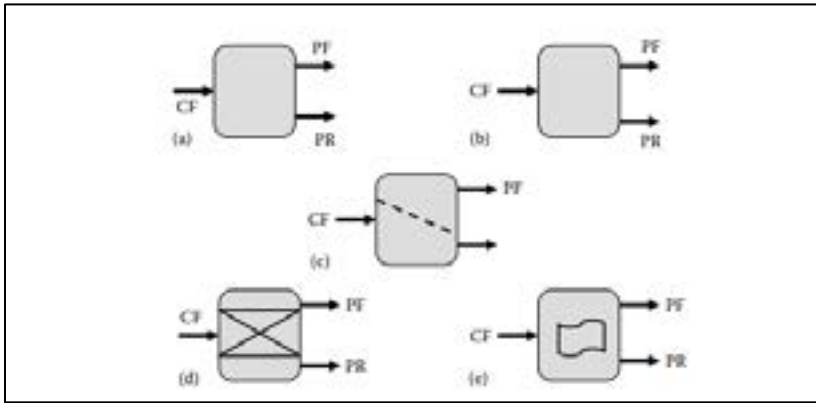
1. Kirlenicinin çevredeki nihai denge durumu nedir, yani çevresel bileşenlerden hangisi en elverişlidir, dengede her bileşende ne kadar bulunur ve dağılımı belirlemede hangi kimyasal özellikler önemlidir? Bu soruların yanıtını bulmak için kimyasal termodinamik araçlarını kullanılır.

2. Kirlenici bir bileşenden diğerine ne kadar hızlı hareket ediyor, her bileşendeki kalış süresi nedir ve her bileşen içinde veya bileşenler arasındaki sınırdaki ne kadar hızlı tepki veriyor? Bu sorular da kimyasal kinetikten kavramların uygulamalarını gerektirir. Çoklu ortam taşınım modelleri, risk değerlendirmesi, kimyasal önceliklendirme, tehlikeli atık sahalarının yönetimi, test ve izleme stratejilerinin optimizasyonu ve küresel dağılım ve geri kazanım sürelerinin belirlenmesi için gerekli bir bileşen olarak kabul edilir.

2.4. Ayırma Proseslerinin Tasarımı

Çevre Mühendisleri, çevreye deşarj edilmeden önce kirleticilerin atık akışlarından izole edilmesi için ayırma prosesleri tasarlarlar. Çevre Mühendisliğinde hem fiziksel hem de kimyasal ayırma prosesleri kullanılmaktadır. Çözünmüş gazların ve buharların havadan ve sudan uzaklaştırılması kimyasal ayırma yöntemlerini içermektedir. Bir karışım oluşturmak için kimyasal maddelerin karıştırılması kendiliğinden gerçekleşen bir süreç ve termodinamik olarak elverişli bir süreçken, tersi, yani bileşen türlerine ayırma, iş gücü gerektirir. Çevresel ayırma sürecinin genel amacı yalnızca kirleticiyi izole etmek değil, aynı zamanda mümkün olduğunda ayrılan maddeleri ve işlem sırasında kullanılan ayırma maddelerini geri dönüştürmek ve yeniden kullanmaktır.

Çevresel ayırma süreçleri değişmez, bir şekilde iki veya daha fazla faz arasındaki teması ve bunlar arasındaki madde ve enerji alışverişini içerir. Bir örnek olarak, toz aktif karbon gibi katı bir faz ile temas ettirerek sudan organik kirleticilerin uzaklaştırılmasını düşünün. Sürecin iki ayrı aşaması vardır. Aşama 1'de, karbona daha fazla yakınlığı olan sudaki kirleticiler, adsorpsiyon adı verilen bir süreçle karbon üzerinde yoğunlaştırılır. Giderme sadece bileşiklerin sudan karbona taşınma hızına (kinetik alanı) değil aynı zamanda karbon yatağının nihai kapasitesine (termodinamik alanı) da bağlıdır. 2. aşamada tekrar kullanılabilmesi için reaktör içindeki ortamı yenilememiz gerekir. Bu aşamada ayrıca kirleticinin aktif karbondan ne kadar hızlı geri kazanılabileceği ve ayrıca adsorbe edilen kirleticinin dönüşümü (yani kinetik yönleri) hakkında bilgiye ihtiyacımız vardır. Ayırma teknikleri, Şekil 2'de gösterildiği gibi genel olarak beş kategoriye ayrılabilir (Seader ve Henley, 1998). Bu işlemlerin her birinde, ayırma oranı kirletici türlerin difüzyon hızının atıksu içindeki diğer tüm türlerin taşınımına (toplu hareket) göre seçici olarak artırılmasına bağlıdır. Denge, atık su akışlarının nihai bileşimlerini (kirletici açısından zengin ve kirletici içermeyen) sınırlar. Reaktör içindeki ayırma oranı kütle transfer sınırlamaları (sürücü kuvvet) tarafından belirlenirken, ayırmanın derecesi denge termodinamiği tarafından belirlenir.

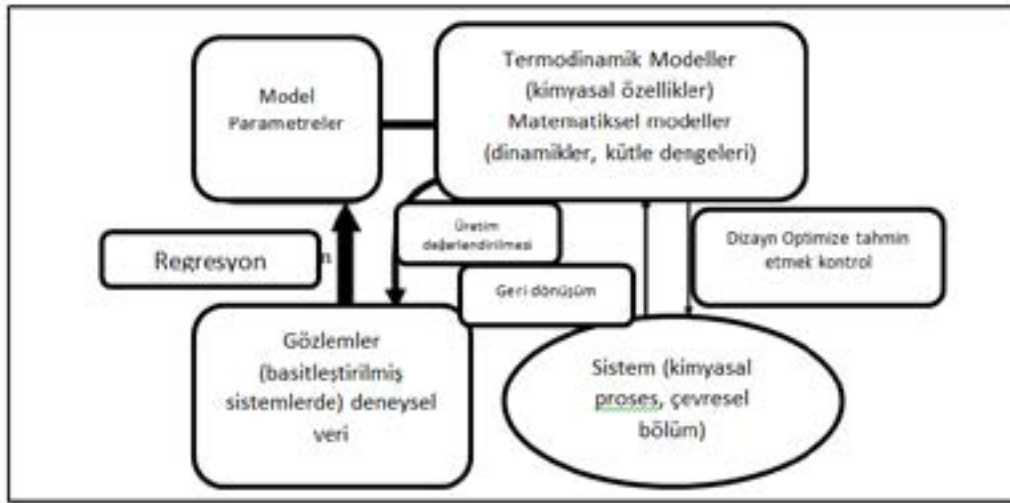


Şekil 2. Genel ayırma teknikleri. CF, sürekli besleme; PF, temiz akış; PR, kirlenmiş akış, (a) Faz ayırma; (b) Faz eklenerek ayırma; (c) Engelle ayırma; (d) Katı madde eklenerek ayırma; (e) Alan gradyanı ile ayırma.

Çevre Mühendisliğindeki uygulamalara ilişkin hem doğal hem de mühendislik sistemleri için iki tür sorunun en önemli olduğunu göstermektedir: Kirleticilerin farklı bileşenlerdeki nihai dağılımını tanımlayan bir denge çalışması ve her bileşenlerdeki kimyasal maddelerin dönüşüm hızını ve kimyasal maddelerin bileşenler arasındaki hareket hızını tanımlayan bir kinetik çalışmadır. Hem doğal hem de mühendislik sistemlerinde ortak olan süreçlerin bir listesi Tablo 2'de verilmiştir. Her bir süreci anlamak için gerekli olan ilişkili termodinamik ve kinetik özellikleri özetlemektedir.

Tablo 2. Çevre proseslerinde kimyasal termodinamik ve kinetik uygulamaları (3).

Proses	Tipik denge ifadeleri	Termodinamik özellikler	Kinetik özellikler
Suda çözünürlük	$A(\text{saf}) \rightleftharpoons A(\text{su})$	Doygunluk çözünürlüğü, C_i^0	Çözünme hızı
Suda absorpsiyon	$A(\text{hava}) \rightleftharpoons A(\text{su})$	Henry sabiti K_H	Absorpsiyon hızı
Suda çöktürme	$A(\text{su}) \rightleftharpoons A(\text{kristal})$	Çözünürlük katsayısı, K_{sp}	Çöktürme hızı
Suda uçuculuk	$A(\text{su}) \rightleftharpoons A(\text{hava})$	Henry sabiti K_H	Uçuculuk hızı
Saf sıvıdan buharlaştırma	$A(\text{saf}) \rightleftharpoons A(\text{buhar})$	Buhar basıncı, P_i^*	Buharlaştırma hızı
Asit/baz çözünmesi	$A \rightleftharpoons A^- + H^+$	Asidite veya baz sabiti, K_a veya K_b	Asidifikasyon hızı
İyon değiştirme	$A^+ + BX \rightleftharpoons BA + X^+$	İyon değiştirici dağılım katsayısı, K_{exc}	Adsorpsiyon hızı
Oksidasyon/redüksiyon	$A_{ox} + B_{red} \rightleftharpoons A_{red} + B_{ox}$	Denge sabiti, K_i	Redoks reaksiyon hızı
Sudan adsorpsiyon	$A(\text{su}) \rightleftharpoons A(\text{yüzey})$	Katı/su dağılım katsayısı, K_{sw}	Giderim hızı
Havadan adsorpsiyon	$A(\text{hava}) \rightleftharpoons A(\text{yüzey})$	Parçacık/hava dağılım katsayısı, K_{PA}	Giderim hızı
Kimyasal reaksiyon	$A + B \rightleftharpoons \text{Ürünler}$	Denge sabiti, K_{eq}	Kimyasal reaksiyon hızı
Fotokimyasal reaksiyon	$A + (h\nu) \rightleftharpoons \text{Ürünler}$	Denge sabiti, K_{eq}	Fotoliz hızı
Biyodegradasyon hızı	$A + (\text{enzimler}) \rightleftharpoons \text{Ürünler}$	Denge sabiti, K_{eq}	Michaelis-Menten ve Monod kinetik sabitleri



Şekil 3. Doğal ve Mühendislik Sistemlerinde kimyasal termodinamiklerin rolü (3).

2.5. Birimler ve Boyutlar

Uluslararası Birimler Sistemi (System International Unit (SI)) , mühendislik ve bilim için standart birim kümesidir. Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (International Union of Pure and Applied Chemistry-IUPAC) (4), “Fiziksel Kimyada Miktarlar, Birimler ve Semboller” başlıklı bir belge (Cohen ve diğerleri, 2007) hazırlanmıştır ve bu belge, fiziksel kimyadaki tüm ölçümler için tekdüze bir birim kümesi önermektedir (Tablo 3 ve Tablo 4). Ancak, birçok durumda çevre mühendislerinin hala CGS (cm-g-s) birim sistemini kullandığı görülmektedir.

Tablo 3. SI Birim Sistemi (4).

Fiziksel miktar	Adı	Sembol
Uzunluk	metre	m
Kütle	kilogram	kg
Zaman	saniye	s
Elektrik akımı	Amper	A
Termodinamik sıcaklık	Kelvin	K
Madde miktarı	mol	mol
Işık şiddeti	kandela	cd

Tablo 4. Bazı geliştirilmiş miktarlar için SI ve CGS birimleri arasındaki ilişkiler (5).

Geliştirilmiş Miktar	Birim	CGS Sembol	SI birim Eşdeğeri
Güç	dyn	dyn	10^5 Newton (N)
Basınç	bar	bar	10^5 Pascal (Pa)
	atmosfer	atm	101,325 Pa
	torr	torr	133.32 Pa
	mm Hg	mmHg	133.32 Pa
	pound/m ²	psi	6.89×10^3 Pa
Enerji, iş, ısı	ergs	erg	10^{-7} joule
	kalori	cal	4.184 J
	litre atmosfer	L atm	101.325 J
Konsantrasyon	Molar (mol/L)	M	10^3 mol/m ³
Viskozite	santipoise	cp	10^{-3} kg/ms

Tablo 4, SI birimlerinin dayandığı yedi temel niceliği ve sembollerini göstermektedir. Diğer tüm fiziksel niceliklere türetilmiş nicelikler denir ve yedi temel nicelikten çarpma veya bölme yoluyla cebirsel olarak türetilir. Fiziksel nicelik madde miktarı Çevre Mühendisleri için son derece önemlidir. Bu nicelik için SI birimi, 0,012 kg karbon-12'deki atom sayısı kadar temel varlık içeren bir sistemin madde miktarı olarak tanımlanan mol'dür.

Referanslar

1. United States Environmental Protection Agency. (n.d.). *EPA*. <https://cfpub.epa.gov/>
2. Study.com. (2023). *Environmental science 101: Environment and humanity – What is IPAT? Factors of the human impact on the environment*. <https://study.com/academy/lesson/what-is-ipat-factors-of-the-human-impact-on-the-environment.html>
3. Franses, E. I. (2018). Applications of thermodynamics to energy engineering and environmental engineering. In *Thermodynamics with chemical engineering applications* (Chapter 20). Cambridge University Press. <https://doi.org/10.1017/cbo9781107707009.020>
4. Mills, I., Cvitas, T., Homann, K., Kallay, N., & Kuchitsu, K. (Eds.). (1988). *Quantities, units and symbols in physical chemistry* (IUPAC Physical Chemistry Division). Blackwell Scientific Publications.
5. Morgan, J. J. (1967). Applications and limitations of chemical thermodynamics in natural water systems. In *Advances in Chemistry* (Vol. 67, pp. 1–29). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/ba-1967-0067.ch001>
6. Thwink.org. (n.d.). *The IPAT equation*. https://www.thwink.org/sustain/articles/011_IPAT_Equation/index.htm
7. Valsaraj, K. T., & Melvin, E. M. (2010). *Elements of environmental engineering: Thermodynamics and kinetics* (3rd ed.). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9780429491832>
8. Weast, R. C., & Astle, M. J. (Eds.). (1981). *CRC handbook of chemistry and physics* (62nd ed.). CRC Press.

3. TERMODİNAMİK ve REAKSİYON KİNETİĞİ

Termodinamik başlangıçta yalnızca enerji ve mekanik iş arasındaki ilişkiyi, ancak bir sistem içindeki makroskobik değişkenler (örneğin basınç, sıcaklık, hacim, bileşim) arasındaki her türlü ilişkiyi içermektedir. Termodinamiğin temel ilkeleri, çevre sistemlerindeki dengenin anlaşılmasıyla ilgilidir. Termodinamiğin çevre mühendisliğindeki uygulamalarının çoğu dar bir sıcaklık aralığıyla (yaklaşık -40°C ila $+40^{\circ}\text{C}$) ve atmosfer basıncıyla sınırlı olduğundan, aşırı sıcaklıklara veya basınçlara odaklanmamız gerekmemektedir. Yüzey alanının bir sistemin toplam termodinamik özelliği üzerindeki etkisi, birçok çevre sisteminde meydana gelen fazlardaki alt bölümler aşırı derecede küçük olmadığı sürece ihmal edilebilir düzeydedir.

3.1 Tek Bileşenli Termodinamik Denge

Doğal çevre, karmaşık bir sistemdir. Ancak, öncelikle farklı çevre fazlar arasında denge olduğunu ve özelliklerin zamana göre değişmediğini varsayarak, bir çevre sistemini değerlendirebiliriz. Denge modelleri, yalnızca birkaç girdiye ihtiyaç duydukları için uygulanması kolaydır. Bazen çok uygunsuz olabilirler ve fazlar için zamanla değişen özellikler varsayan kinetik modellerle değiştirilmeleri gerekir. Kinetik modeller karmaşıktır ve yeterince anlaşılmamış ve bazen çevresel durumlar için kullanılamayan bir dizi girdi parametresi gerektirir (12).

Nesnel dünyanın termodinamik yaklaşımının konusu olan herhangi bir parçasına geleneksel olarak sistem denir (3). Sistem, bir kabin duvarları veya belki daha az somut gibi fiziksel bir sınırla çevreden ayrılabilir. Bir sistem, çevreye kütle transferi yoksa kapalı olabilir veya çevreye madde veya enerji transferi yapılabiliriyorsa açık olabilir. Örneğin, dünya, etrafındaki atmosferle temas halinde olan ve hem madde hem de enerji alışverişinde bulunan açık bir sistemdir. Bir sistem, çevresiyle kütle veya enerji alışverişinde bulunamıyorsa "izole sistem" olarak adlandırılır. Evren izole bir sistem olarak kabul edilir. Bir sistem, çevresiyle ısı alışverişinde bulunamıyorsa "adiyabatik sistem" olarak adlandırılır. Bir sistem, "fazlar" adı verilen uzamsal olarak tekdüze varlıklardan oluşmaktadır. Hava, su ve toprak üç çevresel fazdır. Bir sistemi karakterize eden "özellikler" sıcaklık, basınç, hacim, yoğunluk, bileşim, yüzey gerilimi, viskozite vb. ile tanımlanır. İki tür özellik bağı, yoğun ve kapsamlıdır. Yoğun özellikler, sistemin kütlesine herhangi bir referans gerektirmeyen ve katkısız olmayan özelliklerdir. Kapsamlı özellikler sistemdeki kütleyle bağlıdır ve katkısızdır. Sistem özelliklerindeki herhangi bir değişiklik "süreç" olarak adlandırılır. Termodinamik, bir sistemin "denge durumu" ile ilgilenir. Bu denge durumu, sistemin özelliklerinin zamana göre değişmediği bir durumdur. Bir termodinamik sistem termal, mekanik ve kimyasal dengede olabilir. Bir sistem görünür bir değişikliğe uğramazsa, "kararlı" olduğu sonucuna varılabilir. Bir sistemin kararlılık derecesi değişebilir. Örneğin, bir masanın üzerine düz bir şekilde yerleştirilen bir kitap, hareketsiz durumundadır ve kararlıdır. Ancak, masanın üzerinden yere itildiğinde, yine kararlı olan başka bir hareketsiz duruma ulaşır. Termodinamiğin temel prensipleri, "sistem değişkenleri", "enerji transfer modları" ve karakteristik "durum fonksiyonları" olarak adlandırılan terimlerle ifade edilebilir (18). Sistem değişkenleri sıcaklık T , basınç P , hacim V , mol n ve entropi S olmak üzere beş tanedir. Sadece iki enerji transfer modu: bir sisteme çevreden aktarılan ısı (q) ve çevre tarafından sisteme yapılan işdir (w). Bir durum fonksiyonu, yalnızca sistemin başlangıç ve son durumlarına bağlı olan ve sistemin durumlar arasında geçebileceği yola bağlı olmayan bir fonksiyondur. Sistemi tanımlamak için yalnızca bir tane karakteristik durum fonksiyonu, iç enerji (U), gereklidir. Ancak, termodinamikte üç tane daha karakteristik durum fonksiyonu kullanılır. Bunlar Helmholtz serbest enerjisi A , Gibbs serbest enerjisi G ve entalpi H 'dir.

3.2 Termodinamiğin Temel Yasaları

Termodinamikte dört temel yasa vardır. Bunlar sıfıncı, birinci, ikinci ve üçüncü yasalar olarak adlandırılır.

3.2.1. Termodinamiğin Sıfıncı Yasası: Termodinamiğin temel sistem değişkenlerinden biri sıcaklıktır. Sıfıncı yasa, "iki sistem üçüncüsüyle termal dengedeysen, o zaman birbirleriyle de termal dengededirler" şeklindedir.

3.2.2. Termodinamiğin Birinci Yasası: Enerjinin korunumu evrensel ilkesi termodinamiğin birinci yasasıdır. "Enerji" terimi üç türden oluşabilir: potansiyel enerji, kinetik enerji ve iç enerjidir (moleküler enerji). Birinci yasaya göre, "herhangi bir kapalı sistem için toplam enerjideki değişim (kinetik enerji + potansiyel enerji + iç enerji), çevreden emilen ısı ile sistem tarafından yapılan işin toplamıdır." Kinetik enerjisi E_K , potansiyel enerjisi E_P ve iç enerjisi U olan ve ısıyı q emen ve w 'ye eşdeğer iş yapan kapalı bir sistemdeki makroskobik değişimler için birinci yasa aşağıdaki biçimde yazılabilir:

$$\Delta E_P + \Delta E_K + \Delta U = q - w \quad (1)$$

Potansiyel enerji terimi E_P genellikle mgh ile verilir, burada; m : kütle; g : yerçekimi ivmesi ve z : yüksekliktir. Kinetik enerji terimi E_K genellikle $\frac{1}{2} mu^2$ biçimindedir, burada; u : hızdır. Durağan bir makroskobik sistem için ΔE_P ve ΔE_K sıfıra eşittir. δq çevreden emilen sonsuz küçük ısıyı ve $-\delta w$ sistem tarafından yapılan sonsuz küçük işi temsil ediyorsa (tanım gereği $+\delta w$ sistem üzerinde yapılan sonsuz küçük iştir), enerjideki sonsuz küçük değişim, dU :

$$dU = \delta q - \delta w \quad (2)$$

Bu denklemde, q ve w 'nin yalnızca belirli bir değişim yolu için tanımlandığını, yani q ve w değerlerinin sistemin belirli durumuna nasıl ulaştığınıza bağlı olduğunu hatırlatmak için d yerine δ kullandığımızı unutmayın. Ancak dU , sistemin izlediği yoldan bağımsızdır ve yalnızca sistemin başlangıç ve son durumları tarafından belirlenir. Kişi yalnızca sistemin durumundaki bir değişimin sonucu olarak enerjilerdeki değişiklikleri ölçer, mutlak enerjileri değildir. Hareketsiz kapalı bir sistem ve q ve w 'deki sonlu makroskobik değişiklikler için:

$$\Delta U = q - w \quad (3)$$

Bir sistem tarafından yapılan iş yalnızca dış bir basınca karşı genleşme işi olduğunda:

$$w = \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{ext}} dV = P_{\text{ext}} \Delta V \quad (4)$$

Adiyabatik bir işlem için $q = 0$ ve dolayısıyla $\Delta U = -w$ 'dir, buna karşın sabit hacimli bir kapta meydana gelen kimyasal reaksiyon gibi bir işlem için $\Delta V = 0$ ve dolayısıyla $\Delta U = q$ 'dur.

Çoğu çevresel süreç sabit basınç süreçleridir ve bu nedenle her zaman basınç-hacim (PV) işi içerirler. Açık sistemler için, maddenin akışı nedeniyle ek bir katkı dU_{madde} vardır;

$$dU = \delta q - \delta w + dU_{\text{madde}} \quad (5)$$

Açık sistemler (çevresel sistemler) için makroskobik değişimlere ilişkin denklem:

$$\Delta U = q - w + m_{giriş}(U + PV)_{giriş} - m_{çıkış}(U + PV)_{çıkış} \quad (6)$$

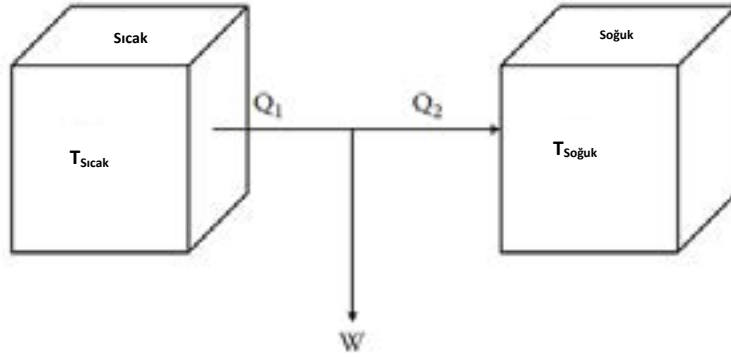
Burada; $m_{giriş}$ ve $m_{çıkış}$ giren ve çıkan madde kütleleridir. Zamanla değişen özelliklere sahip açık bir sistem için aşağıdaki denklem geçerlidir:

$$\frac{dU}{dt} = \dot{q} - \dot{w} + m_G(U + PV)_G - \dot{m}_G(U + PV)_G - \dot{m}_Ç(U + PV)_Ç \quad (7)$$

Terimlerin üzerindeki nokta akış oranlarını temsil eder. En genel sistem, giriş ve çıkıştaki farklı yükseklikler arasındaki malzeme akışını (z 'den $z_{çıkış}$ yüksekliğine) ele aldığımız ve akış hızlarının sırasıyla iki noktada $u_{giriş}$ ve $u_{çıkış}$ olduğu tüm enerji formlarının dahil edildiği bir sistem olacaktır. Ardından, birinci yasa için aşağıdaki genel denklemi yazabiliriz:

$$\frac{dE_T}{dt} = \dot{q} - \dot{w} + \dot{m}_G \left(U + PV + \frac{u^2}{2} + gz \right)_G - \dot{m}_Ç \left(U + PV + \frac{u^2}{2} + gz \right)_Ç \quad (8)$$

3.2.3. Termodinamiğin İkinci Yasası: Fransız mühendis Sadi Carnot, termodinamiğin ikinci yasını incelediği ısı makinelerinin ilkelerinden türetmiştir. Bu, bir ısı makinesinin ısıyı işe dönüştürdüğü Şekil 1'e referansla en iyi şekilde açıklanabilir. Isı makinesi, $T_{sıcak}$ sıcaklığında sıcak rezervuardan (ısı kaynağı) Q_1 ısınısını emer, bir kısmını işe W dönüştürür ve $T_{soğuk}$ sıcaklığında soğuk rezervuara Q_2 ısınısını atacaktır. Bir ısı makinesinin verimliliği, ürettiği işin emdiği ısıya oranı olarak tanımlanır: $\eta_{verimlilik} = W/Q_1$. Tüm ısı işe dönüştürülürse verimlilik 1 olacaktır. Birinci yasaya göre, $W = Q_1 - Q_2$ dir. Bu nedenle, bir Carnot ısı makinesinin verimliliği Eşitlik 9'da verilmektedir (Şekil 1):



Şekil 1. Carrot ısı makinesi

$$\eta_{verimlilik} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_{sıcak} - T_{soğuk}}{T_{sıcak}} \quad (9)$$

Isı makinelerinin verimliliği kavramının bir çevrim için genellemelerinden yola çıkarak Carnot, kapalı bir çevrim için aşağıdaki gibi tanımlanmıştır:

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0 \quad (10)$$

Burada; integral: A durumundan B durumuna geri dönüşümlü bir süreci temsil eden bir yol üzerindedir. Böylece Carnot, dQ/T fonksiyonunun sistem tarafından alınan yoldan bağımsız olduğunu ve yalnızca başlangıç ve son durumlara bağılıdır. Böyle bir fonksiyona "entropi" (S) denilmektedir.

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (11)$$

Entropideki değişim (dS), transfer edilen enerjinin ısı olarak (dQ) transferin gerçekleştiği mutlak sıcaklığa (T) oranından elde edilir. Termodinamiğin ikinci yasası, bir sistem için mümkün olan kendiliğinden değişimlerle ilgili genel bir ifadedir. İzole bir sistemde (yani evrende) bir değişim meydana geldiğinde, toplam enerji sabit kalır, ancak enerji sistem içinde mümkün olan her şekilde dağıtılabilir. Evren içinde meydana gelen tüm doğal süreçler için, herhangi bir kendiliğinden değişim, toplam enerjinin kaotik bir şekilde dağılmasına yol açar. Kaotik olarak dağılmış bir enerjinin zamanla kendini orijinal düzenli duruma yeniden düzenlemesi olası değildir. Evren için kaotik bir duruma doğru bu kaçınılmaz geçişi ölçmek için, ikinci yasa S ile gösterilen "entropi" adı verilen terimi ortaya koyar. Bu aynı zamanda bir durum fonksiyonudur. Bir sistem için kendiliğinden bir değişimden sonra, sistemin ve çevresinin toplam entropisi başlangıç durumundan daha büyüktür. Clausius ikinci yasayı şöyle ifade etmiştir: "Evrenin entropisi maksimuma doğru eğilim gösterir." İkinci yasanın daha kesin bir ifadesi şudur (1): "İzole edilmiş bir sistem içindeki herhangi bir kendiliğinden değişimin sonucu olarak entropi artar."

Çevre tarafından bir sisteme aktarılan entropi şu şekilde tanımlanır:

$$dS_{\text{çevre}} = \frac{\delta q}{T} \quad (12)$$

İzole edilmiş sistemin, yani evrenin toplam entropi değişimi, sistem içindeki entropi değişimlerinin toplamı olan dS_{sistem} ve sistemden çevreye aktarılan entropi değişimi olan $-dS_{\text{çevre}}$ 'dir. Bu nedenle,

$$dS_{\text{evren}} = dS_{\text{sistem}} - dS_{\text{çevre}} \quad (13)$$

Yalıtılmış bir sistemdeki herhangi bir işlem için, $dS_{\text{evren}} \geq 0$, $dS_{\text{sistem}} \geq \delta q/T$ geçerlidir. Buna "Clausius eşitsizliği" denir. Entropi, depolanan enerjinin "kalitesinin" bir ölçüsüdür; uygun şekilde düzensizlikle tanımlanabilir.

3.2.4. Termodinamiğin Üçüncü Yasası: Üçüncü yasa, mutlak sıfırdaki entropi değerini tanımlar. "Tüm maddelerin entropisinin pozitif olduğunu ve $T = 0$ 'da sıfıra ulaştığını ve mükemmel kristal bir madde için bunu yaptığını" belirtir. Dolayısıyla, $T \rightarrow 0$ olduğu için $S \rightarrow 0$ olacaktır. Üçüncü yasa, sıcaklıkta mutlak sıfıra ulaşamayacağını açıkça kabul eder. Birinci yasaya göre, enerji her zaman korunur ve bir sistem tarafından iş yapılması gerekiyorsa, çevreden ısı biçiminde eşit miktarda enerji alması gerekir. İzin verilen değişimler yalnızca izole sistemin, yani evrenin toplam enerjisinin sabit tutulduğu değişimlerdir. Termodinamiğin birinci yasası bu nedenle bir sistem için "izin verilen" enerji değişimleriyle ilgili bir ifadedir. İkinci yasa bu "izin verilen" değişimler arasında "kendiliğinden" değişimleri verir. Üçüncü yasa sıcaklığın mutlak sıfırına ulaşmanın zorluğunu kabul eder.

Atmosferdeki Basınç ve Sıcaklık Profilleri (16): Atmosferik hava ideal bir gaz olarak kabul edilebilirse, $PV = R$ biçimindeki ideal gaz yasasına uyar, burada; V : havanın mol hacmi; $V = M/\rho$ 'dur. ρ : havanın yoğunluğudur (kgm^{-3}) ve M : havanın ortalama moleküler ağırlığıdır (≈ 29). Yerden (deniz) atmosfere yükselen bir hava parselini ele alalım. Bilinen $dP(h)/dh = -\rho g$ ilişkisiyle verilen irtifaya bağlı olarak basınçta bir değişiklik gerçekleşir. P_0 deniz seviyesindeki atmosfer basıncı olduğunda, $P(h)$ için bir ifade elde etmek için ideal gaz yasası ifadesi kullanılır. Parsel yükseldikçe, azalan bir basınca göre hacimde bir değişikliğe uğradığını, ancak kendisi ile çevresi arasında net bir ısı alışverişi olmadığını, yani "adiyabatik bir genleşme" yaşadığını varsayalım. Bu makul bir varsayımdır çünkü rezervuarın boyutu (ortam atmosferi) hava parselinin boyutundan çok daha büyüktür ve ortam

sıcaklığındaki herhangi bir değişiklik algılanamazken hava parselinin içindekiler önemli olacaktır. Bu nedenle parselin hacim genişlemesi sıcaklıkta bir azalmaya yol açar. Kuru havanın yüksekliğindeki bu sıcaklık değişimine "kuru adiabatik düşüş oranı" denir. Birinci yasa ilişkisini uygulayın ve $dU = C_v dT$ ifadesini kullanarak hava parselinin yüksekliğindeki sıcaklık değişimi için bir denklem elde edin.

Havanın atmosferdeki herhangi bir noktada ideal bir gaz olduğunu düşünürsek:

$$P = \frac{\rho RT}{M} \quad (14)$$

Herhangi bir noktadaki basınç, üstteki havanın ağırlığından kaynaklandığından, $dP(h)/dh = -\rho g$ 'ye sahibiz ve dolayısıyla,

$$\frac{dP(h)}{dh} = -\frac{P(h)Mg}{RT} \quad (15)$$

Bu denklemi $P(0) = P_0$ ile entegre edersek:

$$P(h) = P_0 e^{-\left\{\frac{Mgh}{RT}\right\}} \quad (16)$$

Bu denklem atmosferdeki yükseklikle basınç değişimini verir. Şimdi birinci yasadaki kavramları kullanarak atmosferdeki sıcaklık profilini elde edeceğiz. Adiabatik bir süreç için $\delta q = 0$ ve $dU = \delta w$ dir. Örnek 1'de görüleceği gibi, $dU = C_v dT$ elde edilir. Değişkenler olarak P ve T ile çalışmak, P ve V ile çalışmaktan daha uygun olduğundan, PdV terimini ideal gaz yasasını kullanarak P ve T 'yi içeren bir forma dönüştüreceğiz.

$$d(PV) = PdV + VdP = \frac{m}{M} R dT \quad (17)$$

$$C_v dT = \left(\frac{m}{M} RT\right) \frac{dP}{P} - \left(\frac{m}{M} R\right) dT \quad (18)$$

$$\frac{dT}{dP} = \frac{\frac{m}{M} \frac{RT}{P}}{C_v + \frac{m}{M} R} \quad (19)$$

dP/dh denklemini Denklem 19 ile birleştirerek şunu elde ederiz:

$$\frac{dT}{dh} = -\frac{g}{C_{p,m}} \quad (20)$$

Burada; $C_{p,m}$: sabit basınçta birim hava kütlesi başına ısı kapasitesidir. $C_{v,m} + R/M$ olarak tanımlanır. $\Gamma_{adia} = g/C_{p,m}$ terimi "kuru adiabatik düşüş oranı" olarak adlandırılır.

Bir Carnot motorunun yaptığı toplam mekanik iş şu şekilde verilir:

$$W = Q \left(\frac{T_{sıcak} - T_{soğuk}}{T_{sıcak}} \right) \quad (21)$$

Birim yüzey alanı başına toplam ısı giriş oranı şu şekilde verilir:

$$Q = C_K \rho V E^2 + C_D \rho V^2 \quad (22)$$

Burada; C_K : entalpi değişim katsayısı ve E : deniz yüzeyinin buharlaşma potansiyelidir

3.3. Birinci ve İkinci Yasaların Birleşimi

Birinci ve ikinci yasaları birleştirerek birçok yararlı termodinamik ilişki elde edebiliriz. Sadece PV genleşme işi yapan ve δq 'nın TdS ile verildiği kapalı bir sistemi ele alalım:

$$dU = TdS - PdV \quad (23)$$

Entalpi H 'nin tanımından:

$$dH = TdS + VdP \quad (24)$$

“Gibbs Serbest Enerjisi” G ve “Helmholtz Serbest Enerjisi” A olarak adlandırılan iki başka çok yararlı durum fonksiyonu sırasıyla Joshua Willard Gibbs ve Hermann von Helmholtz tarafından tanımlanmıştır.

$$G = H - TS \quad (25)$$

$$A = U - TS \quad (26)$$

G ve A 'daki diferansiyel değişimler için aşağıdaki denklemleri türetebiliriz:

$$dG = -SdT + VdP; dA = -SdT - PdT \quad (27)$$

Çoğu çevresel süreç T ve P 'nin fonksiyonlarıdır ve bu nedenle Gibbs serbest enerjisi bu durumlar için doğal bir durum fonksiyonudur.

3.4. Entalpi ve Isı Kapasitesi

Sabit hacimde gerçekleştirilen çoğu kimyasal işlem için, dV sıfır olduğundan PV işi sıfırdır. Ancak, basıncın sabit olduğu ancak hacmin sabit olmadığı birkaç çevresel açıdan önemli işlem vardır. Bu gibi durumlarda, iş terimi sıfırdan farklıdır. Entalpi (H), bir sistemin o duruma ulaşmak için izlediği yola bağlı olmayan bir durum fonksiyonudur. Yalnızca genleşme işi sabit bir dış basınç P 'ye karşı ele alınırsa, $\Delta U = q - P\Delta V$ 'dir. Sistemin iki durumu A ve B ile gösterilirse,

$$(U_B + PV_B) - (U_A + PV_A) = q \quad (28)$$

$H = U + PV$ olarak tanımlarsak, sabit P 'de $\Delta H = q$ olduğunu görürüz. Sabit hacimdeki sistemin toplam enerjisi $\Delta U = (q)V$ ve sabit basınçtaki toplam enerjisi $\Delta H = (q)P$ 'dir. İç enerji U ve entalpi H ile yakından ilişkili olan terimler, sabit hacimde ısı kapasitesi C_V ve sabit basınçta ısı kapasitesi C_P 'dir. Birinci yasadaki kaynaklanan sıcaklık kavramı, sıcaklık farklarının cisimler arasındaki ısı akışı için itici güç sağladığını belirtir. Cisme aktarılan ısı miktarının ve ortaya çıkan sıcaklık değişiminin oranına "ısı kapasitesi" denir. Sonsuz küçük bir değişim için oran,

$$C = \frac{dq}{dT}; C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V; C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \quad (29)$$

Çok küçük sıcaklık aralıkları için ısı kapasitesinin sabit olduğu varsayılabilir. Katılar ve sıvılar için ısı kapasiteleri büyüklük olarak benzerdir, ancak gazlar için ikisi arasında aşağıdaki şekilde verilen bir ilişki vardır

$$C_P - C_V = R \quad (30)$$

3.5. Termodinamik Standart Durumlar, Reaksiyon, Oluşum ve Yanma Entalpileri

Sıcaklık, basınç vb. gibi temel özellikler, kendi başlarına bazı kabul görmüş standartlara dayanmaktadır. Bunlardan türetilen termodinamik özellikler de bazı standart durumların belirlenmesini gerektirir. Bir hesaplamada U veya H veya başka herhangi bir termodinamik nicelik kullanıldığında standart durumun tanımı not edilmelidir. Kolaylık olması açısından, belirli bir sıcaklık T, standart basınç P_0 , standart molalite m_0 veya standart konsantrasyon C_0 'da bir maddenin bir durumunu seçeriz. P_0 , m_0 veya C_0 seçimi sisteme bağlı olsa da en yaygın seçimler:

$$T = 298.15 \text{ K}; P_0 = 1 \text{ atm} (= 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}); m_0 = 1 \text{ mol kg}^{-1}; C_0 = 1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ dir.}$$

Belirli bir sıcaklıktaki herhangi bir saf madde için standart durum, 1 atm ($=1,013 \times 10^5 \text{ Pa}$) basınçta en kararlı durumdur. Gaz fazında, herhangi bir bileşiğin standart durumu, ister saf ister bir karışımın bileşeni olsun, $P = 1 \text{ atm}$ 'de ideal gaz davranışının varsayımsal durumudur. Yoğunlaşmış bir faz (sıvı veya katı) için standart durum, ister saf ister bir karışımın bileşeni olsun, P_0 standart basıncında sıvı veya katı formdaki saf maddenin durumudur. Çözeltideki bir çözünen için standart durum, P_0 standart basıncında C_0 standart konsantrasyonunda ideal çözeltinin varsayımsal durumudur.

Üç önemli entalpi terimi; standart reaksiyon entalpisi, standart oluşum entalpisi ve standart yanma entalpisi. Standart reaksiyon entalpisi, bir kimyasal reaksiyon sırasında bir sistem için entalpi değişimidir ve ürünlerin standart oluşum entalpisinin toplamından, reaktanların standart oluşum entalpisinin toplamının çıkarılmasıyla elde edilir. Standart oluşum entalpisi, standart koşullarda, elementlerinden 1 mol bileşik üretmek için entalpi değişimidir.

Standart reaksiyon entalpileri çeşitli şekillerde birleştirilebilir. Hess ısı toplama yasası; bir reaksiyonun standart entalpisi, genel bir reaksiyonun bölünebileceği reaksiyonların standart entalpilerinin toplamıdır ve her bir reaksiyonun referans sıcaklıkları aynıysa doğru kalır." Standart yanma entalpisi, 1 mol malzemenin yalnızca H_2O (s) ve CO_2 içeren son bir duruma yakılması veya oksitlenmesi için gerektirir.

Standart sıcaklığın dışındaki sıcaklıklarda reaksiyonun entalpisi, Kirchhoff yasasından tahmin edilebilir:

$$\Delta H_f(T) = \Delta H_f^0(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta C_p dT \quad (32)$$

3.6. Kimyasal Denge ve Gibbs Serbest Enerjisi

Gibbs serbest enerjisi (G) çoğu çevresel sorun ve çözümünde önemlidir çünkü G, sıcaklık T ve basınç P'ye duyarlıdır. Birçok çevresel süreç, genellikle sabit olan atmosfer basıncında gerçekleşir. Bu nedenle, denge kavramını Gibbs serbest enerjisi açısından geliştirmek önemlidir. Birimi kJ'dur. $G = H - TS = U + PV - TS$ 'nin temel tanımından ve ayrıca P ve T sabitse,

$$dG = \delta q - \delta w + PdV - TdS = \delta q - TdS \quad (33)$$

Kendiliğinden oluşan süreçler için, ikinci yasadan, sabit T ve P'de, yalnızca PV genişleme işi dikkate alındığında, $\delta q \leq TdS$ olduğunu bildiğimizden, sistemin bağımsız değişkenlerindeki herhangi bir değişim için:

$$dG \leq 0 \quad (34)$$

Sabit sıcaklık ve basınçta kapalı bir sistemdeki geri dönüşümlü bir işlem için, yalnızca PV genleşme işi izin veriliyorsa, dengede Gibbs fonksiyonunda ($dG = 0$) bir değişiklik olmaz. Böyle bir sistemde, dengede olmadığında sabit T ve P'de kendiliğinden oluşan işlemler meydana gelir ve bunun sonucunda serbest enerjide bir azalma olur ($dG < 0$). Kendiliğinden oluşan bir değişim için bu eşitsizlik, çevre bilimi ve mühendisliğinde denge modelleri geliştirmek için kullanılan ölçüttür. Sabit sıcaklık T'de bir sistemdeki sonlu bir değişim için:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (35)$$

Doğal ortamda bir sürecin kendiliğinden olup olmadığını değerlendirmek için sistemin son ve başlangıç durumları arasındaki Gibbs serbest enerjileri arasındaki fark (ΔG) tahmin edilir. ΔG negatifse, süreç kendiliğinden gerçekleşir. Herhangi bir sistemin sabit T ve P'de denge konumuna doğru eğilimi, serbest enerjisini en aza indirme isteği tarafından yönlendirilir. Herhangi bir sistem için serbest enerji değişimi:

$$\Delta H - T\Delta S \leq 0 \quad (36)$$

Ekzotermik bir işlem için çevreye ısı salımı vardır (entalpi değişimi $\Delta H < 0$). Endotermik bir işlem için, $\Delta H > 0$ olduğundan, $T\Delta S$ sıfırdan büyük ve pozitif ve ΔH 'den büyük olmalıdır. Bu nedenle, endotermik bir işlem sistemin entropisinde çok büyük bir artışa eşlik eder.

3.7. Sıcaklık ve Basınçla Serbest Enerji Değişimi

Oluşturulan çevresel işlemler genellikle sıcaklıkların fonksiyonlarıdır. Bu nedenle, kimyasal işlemler için kendiliğinden gerçekleşmesi ve denge kriterinin sıcaklığa göre nasıl değiştiğini bilmek faydalıdır. Sabit basınçta $(\partial G/\partial T)_P = -S$ ve S her zaman pozitifdir; bu nedenle, sabit basınçta ve artan sıcaklıkta G'nin azalması gerektiği açıktır. S büyükse azalma daha hızlıdır. Sistemde A durumundan B durumuna sonlu bir değişim için diferansiyel $\Delta G = G_B - G_A$ ve $\Delta S = S_B - S_A$ 'dır:

$$\left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right)_P = -\Delta S \quad (37)$$

$(\Delta G/T)$ miktarını bölüm kuralını kullanarak T'ye göre türevi:

$$\frac{\partial \left(\frac{\Delta G}{T}\right)}{\partial T} = -\frac{\Delta G}{T^2} + \frac{1}{T} \cdot \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right) \quad (38)$$

$$\left(\frac{\partial(\Delta G/T)}{\partial T}\right)_P = -\frac{\Delta H}{T^2} \quad (39)$$

Bu eşitlik, "Gibbs-Helmholtz" denklemidir ve temel olarak çevresel süreçlerde sıcaklık ve denge arasındaki ilişkiyi açıklar. Gibbs serbest enerjisi de basınçla bağlıdır çünkü sabit sıcaklıkta $(\partial G/\partial P)_T = V$ 'dir. V pozitif bir nicelik olduğundan, G'deki değişim artan basınçla her zaman pozitifdir. Dolayısıyla, P_1 basıncındaki değer biliniyorsa, herhangi bir P_2 basıncındaki Gibbs serbest enerjisi, aşağıdaki denklem kullanılarak elde edilebilir.

$$G(P_2) = G(P_1) + \int_{P_1}^{P_2} V dP \quad (40)$$

Çoğu katı ve sıvı için, basınçla hacim değişimleri ihmal edilebilir düzeydedir ve bu nedenle G basınca yalnızca marjinal olarak bağlıdır. Ancak, Dünya çevresinin çekirdeğindeki jeokimyasal süreçler için, yüzey basınçlarına kıyasla basınçlarda önemli değişimler yaşanır ve bu nedenle Gibbs fonksiyonları üzerindeki basınç etkileri önemlidir. Genellikle, G'deki büyük değişiklikler nedeniyle, çoğu malzeme Dünya çekirdeğine girerken bir faz değişimi geçirir. Ancak gazlar için hacimde önemli değişimler meydana gelebilir. Örneğin, ideal bir gaz için, $V=nRT/P$ ise Gibbs fonksiyonundaki basınçla değişimin şu şekilde verildiğini görürüz:

$$G(P_2) = G(P_1) + nRT \cdot \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) \quad (41)$$

Gazların standart Gibbs serbest enerjisi basınç arttıkça artar.

Serbest Enerji ve Sıcaklık: Bir reaksiyon için serbest enerji değişimi şu şekilde verilir:

$$\Delta G^0 = -RT \cdot \ln K_{\text{denge}} \quad (42)$$

K_d , bir reaksiyon için denge sabitidir. Eğer H_2CO_3 (sulu) $\rightarrow H^+$ (sulu) + HCO_3^- (sulu) reaksiyon için $K_d 5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ ise, 298 °K'de, 310 K'deki denge sabiti nedir? $\Delta H^0 = 7,6 \text{ kJ mol}^{-1}$

Gibbs-Helmholtz ilişkisini kullanarak,

$$\frac{\partial \ln K_e}{\partial T} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad (43)$$

$$\ln\left(\frac{K_e(T_2)}{K_e(T_1)}\right) = -\frac{\Delta H^0}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \quad (44)$$

Bu eşitlikten K_d (310 °K'de) = $5,63 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ elde ederiz. Buhar basıncı, sulu çözünürlük, hava/su sabiti ve toprak/su sabiti gibi diğer özellikler, işlemin karşılık gelen standart entalpisinin işaretine ve büyüklüğüne bağlı olarak benzer değişiklikler gösterir.

3.8. Maksimum İş Kavramı

Herhangi bir işlem için toplam serbest enerji değişimi için aşağıdaki denklem elde edilir:

$$\Delta G = q - W_{\text{toplam}} + P\Delta V - T\Delta S = -w_{\text{toplam}} + P\Delta V \quad (45)$$

Burada; $T\Delta S = q$ elde edilir. Bu nedenle, sabit T ve P için:

$$-\Delta G = w_{\text{toplam}} - P\Delta V = w_{\text{yararlı}} \quad (46)$$

$P\Delta V$, yapılan genişleme işi veya başka bir deyişle "boşa harcanan iş" olduğundan, toplam iş ile $P\Delta V$ arasındaki fark, sistem tarafından yapılabilecek "yararlı iş". Sabit sıcaklık ve basınçta, bir sistemin çevre üzerinde yapabileceği yararlı iş, sistem içindeki kendiliğinden bir sürecin Gibbs serbest enerjisindeki negatif değişime eşdeğerdir. Sistem dengedeyse, o zaman $\Delta G = 0$ olur ve sistem tarafından hiçbir iş yapılamaz.

3.9. Gibbs Serbest Enerjisi ve Kimyasal Potansiyel

Çevre Mühendisliğinde, her fazdaki farklı bileşenlerle ilgilenilir. Bir sistemin Gibbs serbest enerjisi:

$$dG = -SdT + VdP \quad (47)$$

Faz birkaç bileşenden oluşuyorsa, bu denklem sistemdeki mol sayısındaki bir değişikliğin sistemin Gibbs serbest enerjisini değiştirdiği gerçeğini yansıtacak şekilde değiştirilmelidir. Bu, G'nin sistemde bulunan her türün mol sayısının bir fonksiyonudur. Dolayısıyla, $G = G(T, P, n_1, \dots, n_j)$. G için toplam diferansiyel daha sonra şu formu alır:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_i} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_i} dT + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P, T, n_{i,j}} dn_i \quad (48)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_i} = V; \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_i} = -S \quad (49)$$

Üçüncü kısmi diferansiyel ise Gibbs'in termodinamik formülünde "kimyasal potansiyel" adını verdiği yeni bir terimdir. μ_i sembolüyle gösterilir ve sistemdeki her türe uygulanabilir ve birimi kJ mol^{-1} 'dir.

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P, T, n_{j,i}} = \mu_i \quad (50)$$

Kimyasal potansiyel, sabit sıcaklık ve basınçta sonlu miktarda çözeltiye farklı miktarda tür i eklenmesi nedeniyle toplam Gibbs enerjisindeki değişimi temsil eden "kısmi molar Gibbs serbest enerjisi"dir. Tek bir saf madde için kimyasal potansiyel, molar Gibbs enerjisiyle aynıdır. Böylece, benzenin saf sudaki kimyasal potansiyeli, su ve alkol karışımındaki potansiyelden farklıdır. μ_i bir molekülün potansiyelinin bir göstergesidir. Sıvı akışı için hidrostatik potansiyele, yük akışı için elektrostatik potansiyele ve mekanik iş için yerçekimi potansiyeline benzemektedir. Dolayısıyla kimyasal potansiyel bir tür kimyasal basınçtır ve burada; T ve P, sistemin yoğun bir özelliğidir. Bir molekülün kimyasal potansiyeli a ve b durumlarında aynı olduğunda, dengenin var olduğu kabul edilir. Bu, daha önce tanımlanan denge kriterini ($\Delta G = 0$) karşılar. Kimyasal potansiyel a durumunda b durumundan daha büyükse, tür i'nin a'dan b'ye hareket etmesi için kendiliğinden bir transfer veya reaksiyon meydana gelir. Bu, kendiliğinden gerçekleşen bir süreç için kriteri ($\Delta G < 0$) karşılar. Bu formül, sabit T ve P'de bir sistemin toplam serbest enerjisinin aşağıdaki şekilde verir:

$$G = \sum_i \mu_i n_i \quad (51)$$

1 atm ve 25°C'de suyun buharlaşması için kimyasal potansiyeldeki değişimi: Tepkime $\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 'dir. Mol başına oluşum serbest enerjisi sıvı su için -237 kJ mol^{-1} ve su buharı için -229 kJ mol^{-1} 'dir. Saf bir madde için mol başına serbest enerji kimyasal potansiyelle aynıdır. $\Delta\mu = -229 - (-237) = 8 \text{ kJ mol}^{-1}$. Buharın kimyasal potansiyeli daha yüksektir ve bu da yararlı iş olduğunu gösterir. Su buharının sıvı suya kıyasla daha "güçlü" olduğu açıktır.

3.10. Tek Bir Faz İçin Gibbs-Duhem İlişkisi

Denge hesaplamalarında önemli bir problem, tek bir fazdaki farklı bileşenlerin kimyasal potansiyelinin tahminidir. Denklem 52 ile verilen toplam Gibbs serbest enerjisi ifadesinin türevi alındığında,

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i n_i d\mu_i \quad (52)$$

dG için:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (53)$$

$$SdT - VdP + \sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (54)$$

Buna "Gibbs-Duhem ilişkisi" denir. Sabit sıcaklık ve basınçta:

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (55)$$

3.11. Kimyasal Potansiyel İçin Standart Durumlar

İdeal bir gazın kimyasal potansiyelini inceleyelim. Sabit bir sıcaklıkta:

$$(d\mu_i)_T = \left(\frac{V}{n_i}\right) dP_i \quad (56)$$

Burada; P_i : sabit hacimli V 'de bileşen i tarafından uygulanan basınçtır (kısmi basınç). Herhangi bir sıcaklıkta (T), ideal bir gaz $V/n_i = (RT/P_i)$, μ_i için, başlangıç kimyasal potansiyelini (μ_i^0) T sıcaklığında ve referans basıncı P_i^0 olarak alt sınır olarak seçersek, bu denklemin entegre edilmesiyle belirlenebilir:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \left(\frac{P_i}{P_i^0} \right) \quad (57)$$

Böylece, ideal bir gazın kimyasal potansiyeli fiziksel olarak gerçek ölçülebilir bir nicelik, yani basıncıyla ilişkilidir. Seçilen standart basınç $P_i^0 = 1$ atm'dir. Böylece, bir "ideal gaz" için kimyasal potansiyel aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$\mu_i = \mu_i^0(T; P_i^0 = 1) + RT \cdot \ln P_i \quad (58)$$

"İdeal sıvı" için kimyasal potansiyel:

$$\mu_i = \mu_i^0(T; x_i^0 = 1) + RT \cdot \ln x_i \quad (59)$$

Burada; x_i : çözeltideki bileşen i 'nin mol kesridir. Çözeltinin referans durumu, mol kesri 1 olan saf sıvıdır.

3.12. Yüzeylerin ve Kolloidal Sistemlerin Termodinamiği

Herhangi iki bitişik faz arasındaki sınıra yüzey veya arayüz denir. Yüzey terimi, bitişik fazlardan biri olarak hava içerenler için ayrılmıştır. Çevre kimyasında çeşitli arayüzler mevcuttur: Sıvı/gaz (örneğin hava-deniz, sudaki hava kabarcıkları, havadaki sis damlacıkları, köpük), sıvı/sıvı (örneğin yağ-su), sıvı/katı (örneğin tortu-su, toprak-su, kolloid-su) ve katı/hava (örneğin toprak-hava, havadaki

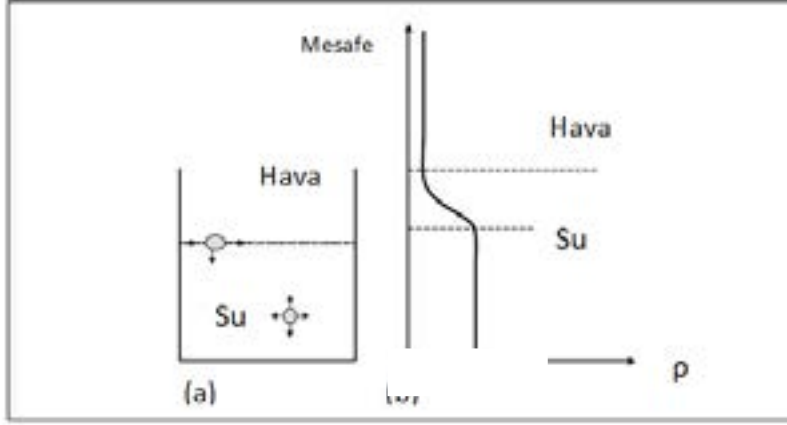
aerosoller). Genellikle bir faz diğerinin içinde mikron boyutlarda dağıldığında (örneğin denizdeki hava kabarcıkları, havadaki sis damlacıkları, yeraltı suyundaki kolloidler, atık su arıtımında aktif karbon), çok büyük yüzey alanları söz konusudur. Yüzey gerilimi, sıvı damlacıklarının küresel şeklini, suyun gözenekli malzemelerdeki (örneğin topraklar) kılcal damarlarda yükselme yeteneğini ve arayüzlerdeki çeşitli diğer reaksiyonları ve süreçleri açıklar.

3.13. Yüzey Gerilimi

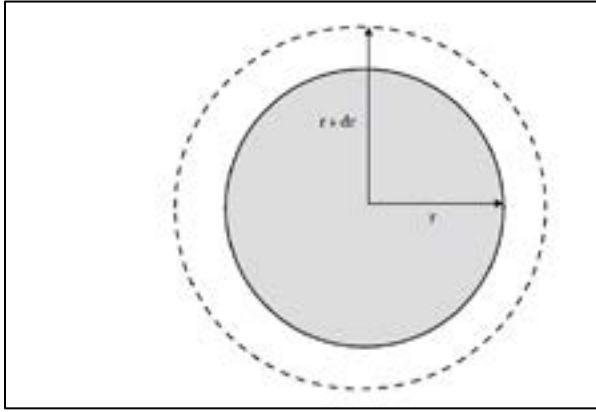
Yüzeyler ve arayüzler, toplu fazlardan farklıdır. Örneğin, hava ile temas halindeki suyu ele alalım (Şekil 2). Su moleküllerinin yoğunluğu, sudan havaya doğru hareket ettikçe kademeli olarak azalır (Şekil 2b). Arayüz boyunca sudan havaya doğru hareket ettikçe diğer tüm fiziksel özelliklerde benzer kademeli değişiklikler fark edilecektir. Moleküler düzeyde, sıvı fazının sona erdiği ve hava fazının başladığı belirgin bir bölme yüzeyi yoktur. Arayüz, makroskobik özelliklerin belirli bir kalınlıkta oldukça kademeli olarak değiştiği bir dağınık bölgedir. Bu kalınlığın tanımı, genellikle ele alınan özelliğe bağlı olduğunu fark ettiğimizde karmaşıklaşır. Kesin bir bölme yüzeyinin konumuyla ilgili belirsizlik, bir arayüze özellik atamayı zorlaştırır. Ancak Gibbs bunun nasıl üstesinden gelinebileceğini göstermiştir. Yüzeyin dağınık yapısının nedeni, yüzeydeki bir su molekülüne uygulanan kuvvetleri düşündüğümüzde netleşecektir. Açıkça, su tarafında hava tarafına göre daha fazla sayıda molekül yoğunluğu olduğundan, molekül arayüzün her iki tarafında farklı kuvvetler etkin olur. Yığındaki bir su molekülünün basıncı (kuvvet), çevresindeki su molekülleri tarafından birim alan başına uygulanan zaman ortalamalı kuvvettir ve izotropiktir (tüm yönlerde aynıdır). Ancak, yüzeydeki bir molekül için basınç anizotropiktir (Şekil 2a). Biri yüzeye dik, P_n ve biri yüzeye teğet, P_t olmak üzere iki bileşeni vardır. Yanal yöndeki net basınç kuvvetleri, yığın bölgesine kıyasla arayüz bölgesinde önemli ölçüde azalır. Yığın fazındakilerden daha az sıvı faz molekülünün yüzey molekülleri üzerinde etki etmesi nedeniyle, yüzey molekülleri yığın moleküllerinden daha fazla enerjiye sahiptir. Yığın molekülünü yüzeye getirmek, yüzey alanını artırmak anlamına geldiğinden iş gerektirir. Yüzeydeki net basınç kuvvetleri negatif olacaktır, yani yüzeyin bir gerilim deneyimlediği söylenir. Yüzeyin büzülme eğilimi olduğu, yani alanı en aza indirmeye çalışır ve termodinamikte yüzey veya arayüz gerilimi (σ) sembolüyle gösterilen bir özellik açısından tanımlanabilir. Yüzeydeki "birim uzunluk başına kuvvet" ($N m^{-1}$ veya daha yaygın olarak $mN m^{-1}$) veya eşdeğer olarak "birim yüzey alanı başına serbest enerji"dir ($J m^{-2}$). Yüzey geriliminin, moleküller arasındaki moleküller arası kuvvetlerin gücüne bağlı bir özellik olduğu açıktır (Tablo 1). Hg, Na ve Ag gibi metaller sıvı hallerinde metalik bağlar, iyonik bağlar ve hidrojen bağlarından kaynaklanan güçlü moleküller arası çekici kuvvetlere sahiptir. Bu nedenle çok yüksek yüzey gerilimi değerlerine sahiptirler. Gazlar ve sıvı hidrokarbonlar gibi moleküller arasında oldukça zayıf van der Waals kuvvetleri vardır ve bu nedenle düşük yüzey gerilimlerine sahiptirler. Öte yandan su, alışılmadık derecede yüksek bir yüzey gerilimine sahip olduğundan farklı davranışıyla dikkat çekmektedir. Hidrofobik kavramının tamamı ve çevredeki çok çeşitli bileşikler açısından beraberindeki sonuçları çevre mühendisliğiyle ilgili bir konudur.

Tablo 1. Bazı genel maddelerin yüzey gerilimleri (11).

Bileşik	Sıcaklık (°K)	σ (mNm ⁻¹)	Bileşik	Sıcaklık (°K)	σ (mNm ⁻¹)	Bileşik	Sıcaklık (°K)	σ (mNm ⁻¹)	Bileşik	Sıcaklık (°K)	σ (mNm ⁻¹)
Metaller			İnorganik tuzlar			Gazlar			Sıvılar		
Na	403	NaCl	1346	115	115	H ₂	20	2.01	H ₂ O	298	72.13
Ag	1373	NaNO ₃	581	116	116	O ₂	77	16.5	CHCl ₃	298	26.67
Hg	298					CH ₄	110	13.7	CCl ₄	298	26.43
									C ₆ H ₆	293	28.88



Şekil 2. a. Bir yığın su molekülü üzerindeki izotropik kuvvetler ve bir yüzey suyu molekülü üzerindeki anizotropik kuvvetler b. Su moleküllerinin sayı yoğunluğu, arayüzden uzaklığa bağlı olarak (2).



Şekil 3. Sudaki hava kabarcığının enine kesiti.

3.14. Eğrisel Arayüzler ve Young-Laplace Denklemi

Çevre Mühendisliğinde eğrisel arayüzlerle sıklıkla karşılaşılır (15, 16). Örnekler sudaki hava kabarcıkları, sudaki sabun kabarcıkları, havadaki sis damlacıkları, aerosoller, kolloidler ve hava ve su ortamlarındaki partiküllerdir. Şekil 3'te gösterildiği gibi, sudaki hava kabarcığı gibi eğrisel bir arayüzü ele alalım. Yüzey gerilimi, kabarcığın eğrilik yarıçapı yüzey tabakasının kalınlığına kıyasla büyük olduğu sürece (birkaç Å) yüzey eğriliğinden bağımsızdır. Bir hacim dV 'lik suyu kütleden hava kabarcığına taşımak için gereken iş $(P_i - P_o)dV$ ile verilir. Bu, kabarcığın yüzey alanının $dA\sigma$ kadar genişletilmesini gerektirir ve yapılan iş σdA_s olacaktır. Küresel bir balon için: $dV = 4\pi r^2 dr$ ve $dA\sigma = 8\pi r dr$.

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{r} \quad (60)$$

Bu eşitliğe Young-Laplace denklemi denir. Genel olarak iki ana yarıçapı veya eğriliği, R_1 ve R_2 ile tanımlanabilen herhangi bir eğri arayüzü ele alırsak, Young-Laplace denklemi şu şekilde genelleştirilebilir:

$$\Delta P = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (61)$$

Bu denklem, kılcal olgunun temel bir denklemidir. Düz bir yüzey için, iki eğrilik yarıçapı sonsuzdur ve dolayısıyla ΔP sıfırdır. Kılcallık, küçük kılcallarda sıvıların yükselişini, toprak gözenek boşluklarındaki kılcal kuvvetleri ve damlacıklar gibi eğri arayüzlerin üzerindeki buhar basıncını açıklar. Ayrıca atmosferdeki aerosollerin çekirdeklenme ve büyüme oranlarını belirlemede rol oynar.

3.15. Yüzey Termodinamiği ve Gibbs Denklemi ve Gibbs Adsorpsiyon Denklemi

Toplam dış basınç P ve sistem sıcaklığı T 'nin sabit tutulduğu bir sistemi ele alalım. Sistemin toplam mol sayısını sabit tutarken arayüz alanında bir artış yaşandığını varsayalım. Sistemin serbest enerjisindeki genel artış, yüzey alanını artırmak için yapılan iştir. Birim alan başına bu serbest enerji artışı, yüzey gerilimidir.

$$\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial A_\sigma} \right)_{T,P,n_i} \quad (62)$$

Yığın faz için dG 'ye benzer şekilde, yüzey serbest enerjisini aşağıdaki gibi tanımlayabiliriz:

$$dG_\sigma = -S_\sigma dT + \sigma dA_\sigma + \sum_i \mu_i dn_i^\sigma \quad (63)$$

Burada; σ 'yi P için ve dA_σ 'yi dV için değiştirdik. Sabit T 'de,

$$dG_\sigma = \sigma dA_\sigma + \sum_i \mu_i dn_i^\sigma \quad (64)$$

Sabit sıcaklıktaki yüzey için toplam serbest enerji:

$$G_\sigma = \sigma A_\sigma + \sum_i \mu_i n_i^\sigma \quad (65)$$

$$dG_\sigma = \sigma dA_\sigma + A_\sigma d\sigma + \sum_i (n_i^\sigma d\mu_i + \mu_i dn_i^\sigma) \quad (66)$$

dG_σ için iki ifadeyi karşılaştırdığımızda aşağıdaki denklemi elde ederiz:

$$A_\sigma d\sigma + \sum_i n_i^\sigma d\mu_i = 0 \quad (67)$$

3.16. Gibbs Adsorpsiyon Denklemi

Çevre kimyasında, birden fazla türden oluşan sistemle karşılaşırız. Örneğin, iki bileşenli bir sistemi (çözücü $\equiv 1$ ve çözünen $\equiv 2$) ele alırsak, Gibbs denklemi, çözücü 1'in çözünen 2'ye göre yüzey konsantrasyonunun $\Gamma_{1(2)} = 0$ olduğu Gibbs kuralı kullanılarak yeniden yazılabilir:

$$\Gamma_{2(1)} = - \frac{d\sigma}{d\mu_2} \quad (68)$$

Bu eşitliğe, Gibbs adsorpsiyon denklemi denir. Bu, yığın fazlar için Gibbs-Duhem denkleminin benzeridir. Gibbs adsorpsiyon denklemi, çözücünün yüzey gerilimindeki değişimi çözücüdeki çözünenin kimyasal potansiyeli ile belirleyerek çözünenin yüzey fazlalık konsantrasyonu hesaplamak için kullanılır. Bu denklem, hava-su, toprak (tortu)-su ve su-organik çözücü arayüzlerinde adsorbe

edilen malzeme miktarının hesaplanmasının temeli olduğu için çevre mühendisliğinde özellikle önemlidir.

Yüzey Gerilimi Verilerinden Yüzey Konsantrasyonu:

Tablo 2. Sudaki doğal bitki bazlı bir yüzey aktif maddesinin yüzey gerilimi (15).

Sulu konsantrasyon (mol cm ⁻³)	Yüzey gerilimi (erg cm ⁻²)
1.66x10 ⁻⁸	62
3.33x10 ⁻⁸	60
1.66x10 ⁻⁷	50
3.33x10 ⁻⁷	45
1.66x10 ⁻⁶	39

Yüzey aktif maddenin molekül ağırlığı 300'dür. 1.66×10^{-7} mol cm⁻³'lük sulu konsantrasyonda yüzey konsantrasyonunu elde edin. $\Gamma_{2(1)} = -d\sigma/d\mu_2$ ve çözünen konsantrasyon C_w 'nin seyreltik bir sulu çözeltisi için, $d\mu_2 = RT \ln C_w$ olduğundan, yüzey konsantrasyonu $\Gamma = \Gamma_{2(1)} = -(1/RT) (d\sigma/d \ln C_w)$ olur. σ 'nın $\ln C_w$ 'ye karşı grafiği, $C_w = 1.66 \times 10^{-7}$ mol cm⁻³'te $d\sigma/d \ln C_w = -6,2$ erg cm⁻² eğimi verir. Dolayısıyla yüzey konsantrasyonu: $\Gamma = -(-6,2)/(8,31 \times 10^7 \times 298) = 2,5 \times 10^{-10}$ mol cm⁻²'dir.

3.17. Çok Bileşenli Denge Termodinamiği

Çevresel sistemler doğası gereği karmaşıktır ve her biri birçok bileşen içeren birkaç faz içerir. Doğanın bir özelliğidir ve termodinamik bilimi tarafından açıkça gösterilmiştir ki iki veya daha fazla faz temas halinde olduğunda madde ve enerji alışverişi yoluyla birbirleriyle etkileşime girme eğilimindedirler. Gaz ve sıvı karışımları saf fazlarından farklı davranır ve ideallikten sapmaktadır. Fazlar, bir kimyasal denge durumuna ulaşılan kadar birbirleriyle etkileşime girer. Çeşitli derecelerde ideal olmayan çok bileşenli heterojen sistemleri tanımlamak için iki yeni kavram kaçış ve aktivitetir.

3.18. İdeal ve Gerçek (İdeal Olmayan) Sıvılar

İdeal ve gerçek (ideal olmayan) gazlar arasındaki ayrım basittir. Bir gazdaki moleküller birbirleriyle etkileşime girmiyorsa veya tüm etkileşimler tamamen elastikse gaz ideal olarak kabul edilir. İdeal bir gazdaki moleküller nokta parçacıklardır ve dışlanmış hacimleri yoktur. İkinci olarak, ideal bir gazın molekülleri elastik bir şekilde çarpışır, moleküller arasında ne itici ne de çekici enerji vardır. İdeal bir gaz için basınç-hacim-sıcaklık (P-V-T) ilişkisi iyi bilinen ideal gaz yasası ile verilir:

$$PV = nRT \quad (69)$$

Çoğu gaz ideal değildir çünkü bir gaz sıfır hacme soğutulamaz ve orta yoğunluklarda bile moleküller birbirleriyle etkileşime girer. Gerçek gazlardaki moleküller kesin dışlanmış hacimlere sahiptir. Gerçek bir gaz için P-V-T ilişkisi sözde virial durum denklemidir:

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2} + \dots \quad (70)$$

B(T) ve C(T) terimlerine ikinci ve üçüncü virial katsayıları denir. İdeal bir çözeltinin tanımı, ideal bir gazın tanımından farklıdır. Çözeltiler için moleküller arası kuvvetleri göz ardı edemeyiz. Bir çözücü ($\equiv A$) ve bir çözünen ($\equiv B$) düşünün. Olası çözünen-çözücü etkileşimleri A-A, A-B ve B-B'dir. Üç kuvvet aynıysa ve karıştırma sırasında hacim veya entalpi değişimi yoksa çözelti ideal olarak kabul

edilir. Ayrıca, çok sayıda A molekülü arasında çok az B molekülü olduğu ve B-B etkileşimlerinin ihmal edilebilir olduğu durumlar da vardır. Bunlar ideal olarak seyreltilmiş çözeltiler olarak kabul edilir. Bu çözeltiler için $x_A \rightarrow 1$, $x_B \rightarrow 0$ sınırlayıcı koşullarını uygulayabiliriz. Sınırlayıcı koşul, ideal bir seyreltik çözeltinin termodinamik tanımıdır. Çevre mühendisliğinde seyreltik çözeltinin pratik tanımı, termodinamik tanımdan biraz daha az katıdır.

3.19. Çevre Mühendisliğinde Konsantrasyon Birimleri

Çevresel konsantrasyonlar çeşitli birimlerle ifade edilir. Milyonda parça (ppm), milyarda parça (ppb) ve trilyonda parça (ppt) gibi geleneksel birimler hala kullanılmaktadır, ancak bu birimler kesin değildir ve uygulanabilirliği şüphelidir. Kimyasal termodinamikçiler mol kesri, molalite ve molarite birimleriyle çalışmayı tercih ederler. Mol kesri, bir çözünen maddenin mol sayısının karışımdaki tüm türlerin toplam mol sayısına oranı olarak tanımlanır:

$$X_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} \quad (71)$$

"Molarite", karışımın litresi (dm^3) başına çözünen mol sayısıdır. Molalite, saf fazın kilogramı başına çözünen mol sayısıdır. Farklı konsantrasyon birimleri Tablo 2'te gösterilmiştir. Diğer uygulanabilir ve ilgili birimler, tüm doğal fazlar için bu temel birimlerden türetilmiştir.

3.19.1. Seyreltik Çözelti Tanımı

Saf faz B'de A'nın seyreltik bir karışımını ele alalım. Sabit hacimli V (m^3) ideal seyreltik karışımı ele alırsak, A'nın eklenmesi ve B'nin çıkarılması toplam hacmi etkilemez:

$$X_A = \frac{C_A}{C_A + C_B} \quad (72)$$

Tablo 3. Çevre kimyasında konsantrasyon birimleri (5, 13)

Faz	Konvansiyonel birimler	SI birimleri
Su ve organik çözücüler	mgL^{-1} su	mol m^{-3} su mol dm^{-3} su
Hava	$\mu\text{g m}^{-3}$ hava	mol m^{-3} hava
Toprak veya sediman	mg kg^{-1} katı	mg kg^{-1} katı
Not: Sulu fazlarda, mg/L ppm e eşdeğerdir hava fazında hacimce her milyonda bir parçacık (ppmv) $\mu\text{g/m}^3$ 'e eşdeğerdir		

Tablo 4. Farklı birleşiklerin farklı birimlerde konsantrasyonları (13).

Birleşik	ρ (g cm^{-3})	Mol	Molarite (mol dm^{-3})	Mol kesri	Molalite (mol kg^{-1})
Etanol	0.79	46	0.420	7.5×10^{-3}	0.430
Kloroform	1.48	119	0.058	1.0×10^{-3}	0.058
Benzen	0.87	78	0.013	2.3×10^{-4}	0.013
Hekzaklorobenzen	1.57	285	1.7×10^{-8}	3.1×10^{-10}	1.7×10^{-8}

Sadece etanol için molalitenin molariteden farklı olduğunu unutmayın. Çok düşük mol kesirlerinde molarite ve molalite aynıdır. Molaritelerin hepsi 2,773 mol dm⁻³'ten az olduğundan, çözeltiler ideal olarak kabul edilebilir.

3.20. Kaçaklık Kavramı

Kaçaklık kavramı, kimyasal maddelerin çevredeki kaderi ve taşınması için denge modelleri oluşturmada önemli bir araçtır (10). Kaçaklık, kelimenin tam anlamıyla "kaçmak" anlamına gelen Latince fugere kelimesinden türemiştir. Bu nedenle, kaçaklık bir molekülün bir fazdan kaçma eğilimini ölçer. Bir bileşiğin kaçaklığı iki fazda aynıysa, molekülün her iki fazda da dengededir. Kimyasal potansiyel, yararlı bir nicelik olmasına rağmen, yalnızca dolaylı olarak tahmin edilebildiği için dengeyi ölçmek için kullanılması biraz zordur. Örneğin, daha önce μ_i 'nin gazlar için P_i ve çözeltiler için x_i ile doğrusal olmayan bir şekilde değişmektedir. Gerçek, ideal olmayan gazlar ve çözeltiler için, kimyasal potansiyeller için ifadeler değiştirilmeli ve düzeltilmiş basınç olarak kaçaklık kavramı tanımlanmalıdır.

3.20.1. Gazların Kaçaklığı

Kaçaklık, gerçek bir gaz için idealize edilmiş bir basınç, f_i^g , olarak tanımlanır; böylece kimyasal potansiyel ifadesi şu şekilde yazılabilir:

$$\mu_i^{g0} + RT \ln \left(\frac{f_i^g}{f_i^{g0}} \right) \quad (73)$$

Standart durum kaçaklığı $f_i^{g0} = 1$ atm'dir. İdeal bir gaz karışımı için kaçaklık kısmi basınçla aynıdır ve $f_i^g = P_i$ dir. Kaçaklık katsayısı, $\chi_i = f_i^g / P_i$ gaz karışımının derecesini gösterir. Dalton'un kısmi basınç yasasına göre $P_i = y_i P_T$ dir, burada y_i : gaz fazındaki i'nin mol kesrini ve P_T : toplam basıncıdır (çoğu çevresel hesaplama için 1 atm). Kaçaklığın basınç boyutları vardır ve basınçla doğrusal olarak ilişkilidir. f_i^g/f_i^{g0} oranı aktivite olarak adlandırılır.

3.20.2. Yoğunlaşmış Fazların Kaçaklığı (Sıvılar ve Katılar)

Kaçaklık kavramı, sıvılar ve katılar gibi yoğunlaşmış fazlara genişletilebilir. Hem sıvılar hem de katılar buhar basıncı uygular ve kaçma eğilimleri bir gazinkine benzer şekilde değerlendirilebilir. Saf yoğunlaşmış fazlar, gaz fazında denge halinde olan doymuş buhar basıncı olarak adlandırılan kısmi basınç uygular. Doymuş buharın T sıcaklığındaki kaçaklığı ve doymuş buhar basıncı P_i^* f_i^* ile ve yoğunlaşmış fazın (sıvı-s veya katı-k) kaçaklığı f_i^c ile gösterilirse, aşağıdaki denklem türetilebilir (17);

$$f_i^c = P_i^* \chi_i \exp \left(\int_{P_i^*}^P \frac{V_i^c}{RT} dP \right) \quad (74)$$

Burada; V_i^c : yoğunlaştırılmış faz c'deki i'nin kısmi molar hacmidir ve $\chi_i = f_i^c / P_i^*$ dir. Kaçaklık katsayısı, ideal gaz davranışından sapmayı düzeltir. Üstel faktör olan ikinci düzeltme, Poynting düzeltmesi olarak adlandırılır ve yoğunlaştırılmış fazın basıncı P'nin yoğunlaştırılmış faz doyma basıncı P_i^* 'den farklı olduğunu gösterir. Poynting düzeltmesi, çoğu çevre mühendisliği hesaplamasında karşılaşılan birkaç atmosferin düşük basınç koşulları altında yaklaşık 1'dir. Bu nedenle, hem saf katılar hem de sıvılar için:

$$f_i^c \approx P_i^* \quad (75)$$

3.21. Çözünen Maddelerin Aktiviteleri ve Aktivite Katsayıları

Gerçek gazlar için, kısmi basınç düzeltilmiş basınçla, kimyasal potansiyel ifadesindeki kaçaklıkla değiştirilmelidir. Bu boyutsuz niceliğe, aktivite (a_i) denilmektedir.

$$\mu_i^l = \mu_i^{10} + RT \ln \left(\frac{f_i^l}{f_i^{10}} \right) \quad (76)$$

Parantez içindeki terim, kaçaklığın belirli bir standart durumda kaçaklığa oranı olarak tanımlanan aktivitedir (a_i). İdeal bir çözüm için, $a_i = x_i$ ve $f_i^l = x_i P_i^*$ dir. İdeal durum fonksiyonlarının her zaman standart basınç P ve standart sıcaklık T 'de tanımlanır. İdeal bir çözüm için:

$$\mu_i^l(P, T, x_i) = \mu_i^{10}(P, T) + RT \ln(x_i) \quad (77)$$

Bu ayrıca tüm kimyasal potansiyellerin belirli bir basınç ve sıcaklıkta tanımlandığı anlamına gelir. Bir aktivite katsayısı γ_i (boyutsuz) çözümler için ideallikten sapmayı göstermek için tanımlanabilir:

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i} \quad (78)$$

İdeallikten hem pozitif hem de negatif sapmalar mümkündür. Kimyasal termodinamikte iki standart kural vardır. İlk kuralda, her bileşik i'nin standart durumu, μ_i^* olarak gösterilen çözelti sıcaklığı T ve basıncı P 'deki saf sıvı formu olarak alınır.

$$\mu_i^{10} = \mu_i^* \quad (79)$$

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} \gamma_i \rightarrow 1 \quad (80)$$

İkinci de standart hal, çözelti sıcaklığı T ve basıncı P 'de saf çözücünün (A ile gösterilir) halidir.

$$\mu_A^{10} = \mu_A^* \quad (81)$$

$$\lim_{x_A \rightarrow 1} \gamma_A \rightarrow 1; \lim_{x_i \rightarrow 0} \gamma_i \rightarrow 1 \quad (82)$$

Tablo 4, gerçek gaz ve çözeltilerin (sıvı veya katı) karışımları için kaçaklık ve aktivite katsayılarının tanımlarını özetlemektedir.

Kimyasal Potansiyellerin Farklı Dönüşümler Kullanılarak Hesaplanması (1): Burada açıklanan iki koşul kullanılarak ölçülen kloroformun aktivite katsayısı 50°C'de bir kloroform/benzen karışımında verildiğinde, karşılık gelen kimyasal potansiyelleri hesaplayın.

Kloroform mol kesri, X_i	Aktivite katsayısı, γ_i	
	Konvensiyonel I	Konvensiyonel II
0.40	1.25	0.70

Tablo 5. Gerçek gaz karışımları ve çözeltilerinin standart durum, fugasivite ve aktivite katsayıları (10)

	Kaçaklık-Fugacity katsayısı veya aktivite katsayısı	Standart durum
Gerçek gaz karışımı	$\chi_i = \frac{f_i^g}{P_i} = \frac{f_i^g}{y_i P_T}$	$f_i^g \rightarrow P_i \quad P_T \rightarrow 0; \chi_i \rightarrow 1 \quad P_T \rightarrow 0$
Gerçek çözeltiler	$a_i = \gamma_i X_i = \frac{f_i^1}{f_i^{10}}$	$\gamma_{yi} \rightarrow 1 \quad X_i \rightarrow 0 \rightarrow \gamma_{yi} \rightarrow 1; X_i \rightarrow 1; f_i^{10} = P_i^*$
Katı karışım	$a_i = \gamma_i X_i = \frac{f_i^S}{f_i^{S0}}$	$f_i^{10} = P_i^*$

Standart durum için kimyasal potansiyeli verilmemiştir. Bu nedenle, yalnızca kimyasal potansiyellerdeki farkı belirleyebiliriz:

$$\Delta\mu_1 = RT \ln(\gamma_i X_i)$$

Konvensiyonel I: $\Delta\mu_1 = (8.134 \text{ J (mol K)}^{-1})(323 \text{ K}) \ln(1.25 \times 0.4) = 240 \text{ Jmol}^{-1}$

Konvanssyonel II: $\Delta\mu_1 = (8.134 \text{ J (mol K)}^{-1})(323 \text{ K}) \ln(0.7 \times 0.4) = -383 \text{ Jmol}^{-1}$

Deniz Suyunun Aktivitesinin Hesaplanması: Bir deniz suyu örneğinin buhar basıncı 291 K'de 19,02 kPa ise, çözeltideki suyun aktivitesini hesaplayın.

Çözüm: Saf suyun 291 K'deki buhar basıncı 19,38 kPa'dır. $a_{su} = 19,02/19,38 = 0,9814$.

3.22. İdeal, Seyreltik Çözeltiler

3.22.1 Buhar-Sıvı Dengesi: Henry ve Rault Yasaları

İdeal bir çözelti ile buharı arasındaki dengeye ilişkin iki önemli ilişki vardır. Bunlara Henry yasası ve Raoult yasası denir.

3.22.2. Henry Yasası

Tamamen deneysel bir temelde, İngiliz kimyager William Henry, sıvının üzerindeki gazın kısmi basıncının sıvıda çözünen gaz miktarıyla orantılı olduğunu belirtmiştir. Bu orantı sabiti Henry sabiti olarak adlandırılır ve K_H ile gösterilir. Basınç birimleri atmosfer, Torr veya Pascaldır.

$$P_i = K_H \cdot X_i \quad (83)$$

Henry sabiti, genellikle bileşiğin gaz ve sıvı fazlarının konsantrasyonları arasındaki oranı temsil ettiğinden, çeşitli diğer birimlerle ifade edilir. Sıvı ve gaz konsantrasyonları mol bazında (mol dm^{-3}) ifade edilirse, boyutsuz Henry sabiti (K_{AW}) elde edilebilir. Hem sıvı hem de gaz faz konsantrasyonları mol kesirleri olarak ifade edilirse, Henry sabiti (K_X) için başka bir boyutsuz değer elde edilebilir. Gaz faz konsantrasyonu basınç birimleriyle (P_a) ve sıvı faz konsantrasyonu molarite (mol dm^{-3}) olarak gösterilirse, Henry sabiti için farklı bir birim ($K_{AW}, \text{Pa dm}^3 \text{ mol}^{-1}$) elde edilebilir.

Tablo 6. Buhar-Sıvı denge ve ilişkisi için Henry sabiti tayinleri (3).

Tanım	Birim	K_H İlişkisi
$K_H = P_i/X_i$	P_a	-
$K_{AW} = C_i^a/C_i^w$	Boyutsuz	$K_{AW} = (V_w/RT)K_H$
$K'_{AW} = y_i/X_i$	Boyutsuz	$K'_{AW} = (V_a/RT) \cdot K_H$
$K'_{AW} = P_i/C_i^w$	$P_a \cdot m^3 \text{ mol}^{-1}$	$K'_{AW} = V_w \cdot K_H$

Not: V_w suyun molar hacmi (= 298 K'de 0,018 L mol⁻¹) ve V_a havanın kısmi molar hacmidir (= 298 K'de 22,4 L mol⁻¹). C_i^a ve C_i^w sırasıyla havadaki ve sudaki çözünen maddenin molar konsantrasyonlarıdır. Burada; y_i : havadaki çözünen i'nin mol kesridir.

Sabit K_H sadece i türünün doğasına değil aynı zamanda sıcaklık ve basınca da bağlıdır. Denge kriteri i'nin gaz fazı kaçaklığı ile i'nin sıvı fazı kaçaklığının aynı olmasıdır:

$$f_i^g = f_i^l \quad (84)$$

$$P_i = \gamma_i X_i f_i^{10} \quad (85)$$

$$K_H = \frac{P_i}{X_i} = \gamma_i f_i^{10} \quad (86)$$

Bu denklemde, f_i^{10} standart hal sıvı kaçaklığıdır. Sıvı fazda i'nin aktivite katsayısı ve standart hal kaçaklığı biliniyorsa, Henry yasası sabiti elde edilebilir. Sıvı faz idealse ve kısmi basınç yerine daha genel kaçaklık kullanılıyorsa, K_H için genel bir ifadeyi şu şekilde yazabiliriz:

$$K_H = \lim_{X_i \rightarrow 0} \frac{f_i^g}{X_i} \quad (87)$$

Henry yasasının en genel tanımı şudur:

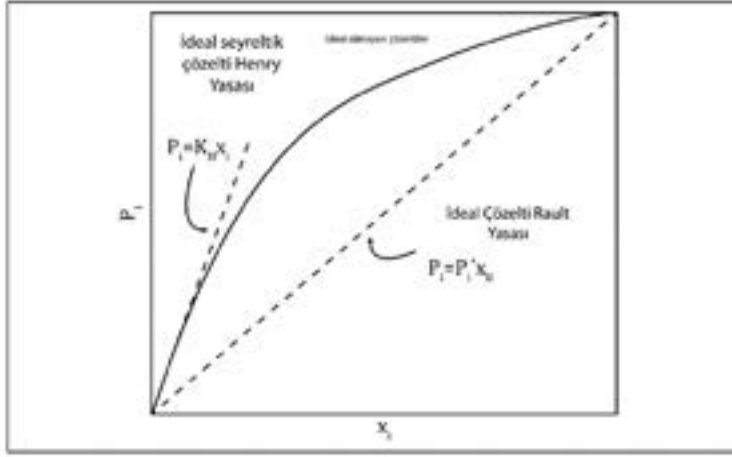
$$K_H = \frac{y_i X_i P_T}{\gamma_i X_i} \quad (88)$$

3.22.3. Raoult Yasası

Raoult yasası, ideal çözümlerin davranışını tanımlayan önemli bir ilişkidir. Uygulanabilirliği, bir çözünen ve bir çözücünün benzer karakterlerine dayanır ve bu nedenle ikisinin bir karışımı, mol kesirlerinin tüm aralığında ideal davranır. Buharıyla dengede olan bir karışımdaki bir çözücü i'yi ele alalım:

$$f_i^{\text{buhar}} = f_i^{\text{sıvı karışım}} \quad (89)$$

$$P_i = \gamma_i X_i P_i^* \quad (90)$$



Şekil 4. Henry yasası ve Raoult yasasının gösterimi (4).

Saf (çözücü) ve ideal davranan bir bileşen için Raoult yasasına uyulur; burada kısmi basınç mol kesrine orantılıdır. Seyreltik bir çözeltide küçük bileşen (çözünen) olduğunda, kısmi basıncı yine mol kesrine orantılıdır ancak farklı bir orantı sabitine sahiptir bu da Henry yasasıdır.

İdeal bir karışım $\gamma_i = 1$ için:

$$X_i = \frac{P_i}{P_i^*} \quad (91)$$

Bu eşitliğe, Raoult yasası denir. Bir bileşiğin kısmi basıncının P_i , sıvı faz mol kesrinin saf bileşik buhar basıncı P_i^* ile çarpılmasıyla verildiğini belirtir.

Şekil 4, Henry ve Raoult yasalarının karışımlar için uygulanabilirliğinin açıklamasıdır. Şekilde gösterildiği gibi, tüm çözünenlerin mol kesri çok küçük olduğunda, çözücü Raoult yasasına uyarken çözünen Henry yasasına uyar. Her iki yasaya da uyan çözünen doğada idealdir. Çözücünün Raoult yasasına uyduğu aralıkta, çözünen Henry yasasına uyacaktır.

Henry Yasası Sabiti için Farklı Birimler: Benzen için Henry Yasası sabiti (molar konsantrasyon oranı, K_{AW}) 0,225'tir. Farklı birimlerde (K_H , K''_{AW} , ve K'_{AW}) hesaplayın. $V_w = 0,018 \text{ L mol}^{-1}$; $V_a = 22,4 \text{ L mol}^{-1}$

$K_H = (0,225) (0,08205 \times (98/0,018)) = 306 \text{ atm} (= 3,1 \times 10^7 \text{ Pa})$; $K_X = 22,4 \times 306 / (0,082205 \times 298) = 280$; $K''_{AW} = 0,018 \times 306 = 5,5 \text{ L atm mol}^{-1} (= 5,6 \times 10^5 \text{ Pa dm}^3 \text{ mol}^{-1})$.

Gerçek gazlar için, kısmi basınç düzeltilmiş basınçla, kimyasal potansiyel ifadesindeki kaçaklıkla değiştirilmelidir (16). İdeal olmayan çözeltiler için, mol kesri x_i için benzer bir yer değiştirme önerilmiştir. Bu boyutsuz nicelik aktivitedir (a_i).

$$\mu_i^I = \mu_i^{I0} + RT \ln \left(\frac{f_i^I}{f_i^{I0}} \right) \quad (92)$$

Parantez içindeki terim, kaçaklığın seçilmiş bir standart durumda kaçaklığa oranı olarak tanımlanan aktivitedir. İdeal bir çözüm için $a_i = x_i$ ve $f_i^I = x_i P_i^*$ 'dir. İdeal durum fonksiyonlarının her zaman standart basınç P ve standart sıcaklık T 'de için ideal bir çözüm:

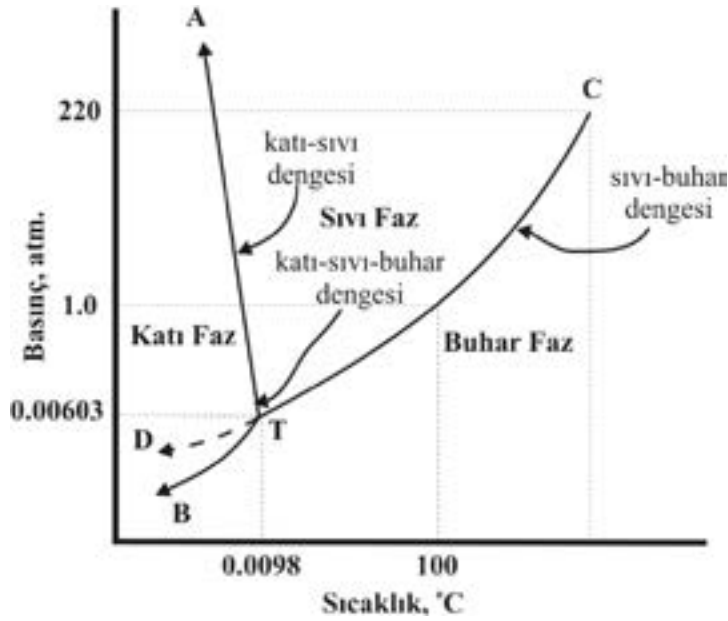
$$\mu_i^I(P, T, X_i) = \mu_i^{I0}(T) + RT \ln(X_i) \quad (93)$$

Bu ayrıca tüm kimyasal potansiyellerin belirli bir basınç ve sıcaklıkta tanımlandığı anlamına gelir. Bir aktivite katsayısı (γ_i) (boyutsuz) çözümler için ideallikten sapmayı göstermek için tanımlanabilir:

$$\gamma_i = \frac{a_i}{X_i} \quad (94)$$

3.23. Organik Bileşiklerin Buhar Basıncı-Clausius-Clapeyron Denklemi

Buhar basıncı P_i^* , bir bileşiğin buharının saf yoğunlaştırılmış fazıyla (yani bir sıvı veya katı) temas halindeyken uyguladığı denge basıncıdır (9). Katılar ve sıvılar için P_i^* ile ilgili termodinamik ilişkileri formüle etmek için, öncelikle saf bir yoğunlaştırılmış fazın basınç ve sıcaklık değiştiğinde nasıl davrandığı incelenmelidir. Bu değişim genellikle faz diyagramı adı verilen bir P-V-T grafiğinde gösterilir. Şekil 5, suyun faz diyagramıdır. Diyagramdaki her çizgi, bitişik fazlar arasındaki dengeyi gösterir. Örneğin, TC çizgisi buhar ve sıvı fazları arasındaki denge eğrisidir. T noktasına "üçlü nokta" denir ve bu, üç fazın (buz, sıvı su ve su buharı) dengede bir arada var olma noktasıdır. Tanıma göre, suyun üçlü noktası 273,16 °K'dir. Bu noktadaki su basıncı 4,585 Torr'dur. Belirli bir basınçta sıvı T_b 'nin kaynama noktası, $P = P_i^*$ olduğu sıcaklıktır; normal kaynama noktası ise $P_i^* = 1$ atmosfer olduğu sıcaklıktır. BA; katı-buhar denge çizgisidir. Sıvıların normal kaynama noktasına benzer şekilde, normal erime noktası $P_s^* = 1$ atmosfer olduğu sıcaklıktır. C noktasının ötesinde, sıvı ve buhar fazları dengede bir arada var olamaz, buna kritik nokta denir. Kritik sıcaklık, T_c ; kritik basınç, P_c ; ve kritik hacim, V_c bir bileşiğe özgüdür. Su için $T_c = 647$ °K ve $P_c = 218$ atm'dir. Bir bileşiğin kritik noktasının üstündeki faza süperkritik hal denir. BT doğrusunu T'den BT'ye uzatarak, bir katının bir sıvı içindeki çözünürlüğünü tahmin etmede önemli olan varsayımsal alt soğumuş sıvı hali elde edilir. Alt soğumuş sıvı buhar basıncının katı buhar basıncına oranı, katının kaçaklığıdır.



Şekil 5. Su için faz diyagramı (7, 8).

Şekil 5'deki denge P-T çizgisi boyunca herhangi bir noktadaki denge, kimyasal potansiyeller açısından tanımlanabilir. Eğer I ve II dengede iki fazı temsil ediyorsa:

$$-S^I dT + V^I dP = -S^{II} dT + V^{II} dP \quad (95)$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{\Delta H}{T \Delta V} \quad (96)$$

Burada; ΔS ve ΔV , faz geçişi I ve II için entropi ve hacim değişimleridir. $\Delta S = \Delta H/T$ ve molar değişimler için:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_m}{T\Delta V_m} \quad (97)$$

Bu eşitlik, Clausius-Clapeyron denklemdir. Hem buhar-sıvı hem de buhar-katı dengesi için, buhar basıncındaki sıcaklıkla değişimi verir. ΔH_m ve ΔV_m sıvı $\rightarrow$ buhar ve katı $\rightarrow$ buhar geçişleri için pozitif olduğundan, dP/dT her zaman pozitifdir, yani hem sıvı hem de katı buhar basıncı sıcaklıkla artar. Hem sıvı $\rightarrow$ buhar hem de katı $\rightarrow$ buhar geçişleri için, gazın molar hacmi sıvı veya katınınkinden daha büyüktür. $\Delta V_m \approx V_m^g = RT/P$ ise:

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_m}{RT^2} \quad (98)$$

ΔH_m miktarı T'den bağımsız değildir. Ancak, küçük sıcaklık aralıklarında sabit olduğu varsayılabilir.

$$\ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) = -\frac{\Delta H_m}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (99)$$

Eğer $P_1 = 1$ atm ise (çoğu çevre mühendisliği probleminde olduğu gibi), $T_1 = T_b$, sıvının normal kaynama noktası için:

$$\ln P^* = -\frac{\Delta H_m}{Rt} + \frac{\Delta H_m}{RT_b} \quad (100)$$

$\ln P$ 'yi $1/T$ 'ye göre çizerek, eğimi $-\Delta H_m/R$ ve sabit bir kesişimi $\Delta H_m/RT_b$ olan düz bir çizgi elde edilir, yani sıvıların ve katıların buhar basıncı $\ln P_i^* = A - B/T$ olarak değişir. Sıcaklık aralığı $\Delta H \neq$ sabit olacak şekilde önemliyse, $\ln P_i^*$ 'yi T 'ye göre verilerinin uyumunun kabul edilebilir biçimi Antoine denklemi ile verilir (101).

$$\log P_i^* = A - \frac{B}{t + C} \quad (101)$$

Burada; t: genellikle Santigrat cinsinden ifade edilir. A, B ve C, bir bileşiğe özgü sabitlerdir.

Tablo 7. Çevresel açıdan önemli bileşiklerin Antoine Sabitler (7).

Bileşik	T aralığı (°C)	A	B	C	Bileşik	A	B	C
Organik bileşikler					İnorganik bileşikler			
Kloroform	-35-61	6.493	929.4	196.0	Azot	7.345	322.2	269.9
Benzen	8-103	6.905	1211.0	220.8	Karbon dioksit	9.810	1347.7	273.0
Bifenil	69-271	7.245	1998.7	202.7	Hidrojen peroksit	7.969	1886.7	220.6
Naftalin	86-250	7.010	1733.7	201.8	Amonyak	9.963	1617.9	272.5
Tetrakloretilen	37-120	6.976	1386.9	217.5	Kükürtdioksit	7.282	999.9	237.2

Not: Hesaplanan P (mmHg)

3.24. Kimyasal Reaksiyon Kinetik Kavramları

Çevresel sistemler doğası gereği dinamiktir. Zamanla meydana gelen değişimler, kimyasal maddelerin ya da kirleticilerin kaderini ve taşınmasını anlamak ve atık/atıksu arıtımı için proses tasarımı önemlidir. Doğal sistemlerdeki değişimin zaman ölçekleri (kayaların aşınması, atmosferik reaksiyonlar, biyolojik veya termal kaynaklı reaksiyonlar) birkaç femto saniyeden (10–15 s) milyarlarca yıla kadar değişir. Termodinamik konusu çevresel sistemlerdeki zamanla değişen özelliklerle ilgili sorularla ilgilenmez. Kimyasal kinetik, çevresel sistemlerin zamana bağlı davranışını belirlemede önemli bir rol oynar. Kimyasal kinetik, bir sistemdeki reaksiyondan kaynaklanan kimyasal özelliklerdeki zamanla oluşan değişikliklerin incelenmesidir (14, 15, 16). Örneğin, aşağıdaki sorular kimyasal kinetik prensipleri kullanılarak yanıtlanabilir:

1. Bir kirletici, bir çevre bileşeninden veya bir atık/atıksu arıtma sisteminden ne oranda kaybolur veya dönüşür?

2. Belirli bir bileşendeki kirleticinin konsantrasyonu belirli bir zamanda nedir?

3. Bir kimyasal madde veya kirletici, farklı çevre bileşenleri arasında ne oranda hareket eder ve bir atık/atıksu arıtma sistemindeki fazlar arasında ne kadar hızlı transfer edilir?

(1) ve (2) sorularını cevaplamak için, reaksiyonların oranları ve mekanizmaları gereklidir. Ancak, (3) sorusu, farklı fazlar arasındaki kinetik verilerin yanı sıra momentum ve kütle transferi bilgilerinin de bilinmesini gerektirir.

Kimyasal kinetik, çok çeşitli konuları kapsar. En basit düzeyde, değişkenlerin (sıcaklık, konsantrasyon, basınç vb.) çevredeki çeşitli reaksiyonlar üzerindeki etkilerinin deneysel çalışmalarını içerir. Biraz daha ileri düzeyde, reaksiyon mekanizmalarının açıklanmasını içerir. En ileri düzeyde, kimyasal reaksiyona eşlik eden moleküler yeniden düzenlemeleri anlamak için istatistiksel ve kuantum mekaniğinden güçlü araçların kullanımını içermelidir. Genel olarak, kimyasal kinetiğin çevre mühendisliğindeki uygulamaları aşağıdakilerle sınırlıdır:

(1) Kimyasal reaksiyonlarda konsantrasyon, sıcaklık ve basınç arasındaki ilişkiyi deneysel olarak kurmak,

(2) Reaksiyon mekanizmasına ulaşmak için deneysel yasaları kullanmak ve

(3) Kirleticilerin doğal ortamda kaderini ve taşınmasını tahmin etmek için modellerdeki oran verilerini ve atıksu arıtma sistemleri tasarlamak için süreç modellerindeki oran verilerini kullanmaktır.

Doğal sistemlerdeki süreçler genellikle denge dışı koşullar tarafından yönlendirilir. Doğal sistemlerdeki enerji ve kütle taşınmasının karmaşık ve geçici doğası göz önüne alındığında, doğal çevre sistemlerinde gerçek kimyasal denge nadirdir. Bir bileşiğin konsantrasyonu, reaksiyonlar ve/veya giriş ve çıkışlardaki sürekli değişimler nedeniyle zamanla sürekli olarak (azalır veya artar) değişirse, sistemin "durağan olmayan durum" davranışı göstermektedir.

3.24.1. Kimyasal Reaksiyonda Dengeye Doğru İlerleme

Bir kimyasal reaksiyonda reaktan ve ürün konsantrasyonlarında zamanla algılanabilir bir değişiklik yoksa dengeye ulaşır (6). İşlem daha sonra reaksiyon için denge sabiti (K_d) adı verilen benzersiz bir parametre ile karakterize edilebilir. Aşağıdaki stokiyometrik denklemle gösterilen genel bir reaksiyon için;



$$K_d = \frac{a_X^x a_Y^y}{a_A^a a_B^b} \quad (103)$$

Burada; a: aktivitedir. Genellikle, çift ok dengede geri dönüşümlü bir tepkimeyi gösterirken, tek ok belirtilen yönde ilerleyen geri dönüşümsüz bir tepkimeyi gösterir.

$$\sum_i v_i M_i = 0 \quad (104)$$

Burada; v_i : i'inci türün stokiyometrik katsayısıdır. M_i , i'nin moleküler kütlesidir v_i 'nin ürünler için pozitif ve reaktanlar için negatif kuralı geçerlidir. Sabit T ve P'de, her türde dn_i değişiklikleri içeren bir reaksiyondan kaynaklanan serbest enerji değişimi;

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i \quad (105)$$

Tepkimenin kapsamı (ξ):

$$n_i = n_i^0 + v_i \xi \quad (106)$$

Burada; n_i^0 ve $\xi = 0$ olduğunda (yani, başlangıç koşulu) i'nin mol sayısıdır. $\xi = 1$ olduğunda, tüm tepkime maddelerinin ürünlere dönüşmektedir:

$$dn_i = v_i d\xi \quad (107)$$

Bu nedenle, reaksiyon için serbest enerjideki değişim;

$$dG = \sum_i \mu_i v_i d\xi \quad (108)$$

Reaksiyonun serbest enerji değişimi ΔG :

$$\Delta G = \sum_i v_i \mu_i \quad (109)$$

$$\Delta G = \frac{dG}{d\xi} \quad (110)$$

Bir tepkimenin serbest enerji değişimi, Gibbs serbest enerjisinin tepkime kapsamına göre değişim oranıdır. Dengede, $dG/d\xi = 0$, termodinamik yasalarının gerektirdiği gibi $\Delta G=0$ dir. Entropi üretimi

$$dS_{int} = -\frac{\Delta G}{T} \cdot d\xi \quad (111)$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \prod_i (a_i)^{v_i} \quad (112)$$

$$\prod_i (a_i)^{v_i} = \frac{a_X^x a_Y^y}{a_A^a a_B^b} = K \quad (113)$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K \quad (114)$$

Yalnızca denge durumunda ($\Delta G = 0$) K , K_d 'e eşittir; bu noktada:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_d \quad (115)$$

Burada; K_d : denge sabitidir:

$$\Delta G = \frac{dG}{d\xi} = RT \ln \left(\frac{K}{K_d} \right) \quad (116)$$

Bir kimyasal reaksiyon için dengeye yaklaşım bu denklemle ölçülür. Bir bileşiğin aktivitesi $a = \gamma[i]$ ile verilir, burada; $[i]$: konsantrasyonu ve γ : aktivite katsayısını temsil eder. $[i]$ 'in çözeltideki reaksiyonlar için molar konsantrasyonu C_i 'yi (mol L^{-1}) veya gaz fazındaki reaksiyonlar için kısmi basınçları P_i 'yi (atm veya kPa) göstermektedir.

$$K_d = \frac{[X]^x [Y]^y}{[A]^a [B]^b} \cdot \frac{\gamma_X^x \gamma_Y^y}{\gamma_A^a \gamma_B^b} \quad (117)$$

ΔG veya $dG/d\xi < 0$; $K < K_d$ – Reaksiyon kendiliğinden gerçekleşir

$\Delta G = \frac{dG}{d\xi} > 0$ – Reaksiyon soldan sağa ilerler.

3.24.2. Tepkime Hızı, Derecesi ve Hız Sabiti

Tepkime hızı, reaksiyon derecesi ve hız sabiti, kimyasal tepkimelerin nasıl ve ne kadar hızlı gerçekleştiğini anlamak için kullanılan temel kavramlardır. Bir kimyasal tepkimede reaktantların (başlangıç maddelerinin) derişiminin (konsantrasyonunun) zamana göre değişim hızıdır.

$$n_i = n_i^0 + v_i \xi \text{ ise } d\xi = \frac{1}{v_i} \cdot dn_i \quad (118)$$

Bu denklem tek bir reaksiyonu temsil ettiği sürece, referans alınan tür 'i'nin önemi yoktur. Ancak, reaksiyon bir dizi adımda meydana gelirse, bir türün tüketildiği hız diğerinin üretim hızından farklı olacaktır ve bu nedenle hız, referans aldığı türle uyumlu olarak belirtilmelidir. Örneğin, reaksiyonun kapsamının $H_2 + (1/2)O_2 \rightarrow H_2O$ olduğu reaksiyonu ele alalım.

$$d\xi = \frac{dn_{H_2O}}{(1)} = \frac{dn_{O_2}}{\left(-\frac{1}{2}\right)} = \frac{dn_{H_2}}{(-1)} \quad (119)$$

v_i işaretinin uygun şekilde kullanılmasının ξ 'nin her zaman pozitif olmasını sağlar. Bu nedenle, hız, zamanla reaktan mol sayısındaki azalma veya zamanla ürün mol sayısındaki artış olarak ifade edilebilir. Tepkime hızı, tepkime kapsamı ile ilişkilidir:

$$r = \frac{1}{V} \cdot \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{V} \cdot \frac{1}{v_i} \frac{dn_i}{dt} = \frac{1}{v_i} \cdot \frac{d[i]}{dt} \quad (120)$$

Burada; $[i] = n_i/V$ konsantrasyondur. Bu tanımların belirli bir türün konsantrasyonundaki tüm makroskobik değişimleri zamanla kapsadığı için dengedeki bir reaksiyon hızının sıfır olması gerekir. Bu nedenle, kimyasal kinetiğin tüm alanı bir sistemin dengeye ne kadar hızlı yaklaştığını anlamaya yöneliktir. Kimyasal reaksiyon kinetiği çalışmasında, ilk adım türlerden birinin konsantrasyonundaki değişim hızı ile dahil olan diğer türlerin konsantrasyonu arasındaki işlevsel ilişkiyi elde etmektir. Böyle bir ilişkiye hız denklemi denir. Her tür konsantrasyonunun reaksiyon hızı üzerindeki etkilerini incelemek üzere tasarlanmış bir dizi deney yoluyla elde edilir.

$aA + bB \rightarrow cC + dD$ tipindeki genel bir stokiyometrik denklem için, deneysel olarak türetilen hız ifadesi şu şekilde yazılır:

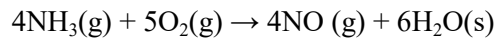
$$r = \frac{1}{(-a)} \cdot \frac{d[A]}{dt} = k[A]^\alpha[B]^\beta[C]^\gamma[D]^\delta \quad (121)$$

Burada; hız r : A'nın zamanla azalmasını ifade edilmektedir. Hız her zaman pozitif bir niceliktir ve birim zaman başına konsantrasyon birimlerine sahiptir ($\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$ veya $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$). Gaz fazı reaksiyonları için, kısmi basınç konsantrasyonun yerini alır ve hız birim zaman başına basınç cinsindendir (kPa s^{-1} veya atm s^{-1}). Bu reaksiyonun düzeni $n = \alpha + \beta + \gamma + \delta$ 'dir ve reaksiyon A'da α . dereceden, B'de β . dereceden, C'de γ . dereceden vb. olarak adlandırılır. Stokiyometri ve düzen aynı değildir. Bir reaksiyonun düzeni, hız denklemi paydada A, B, vb. konsantrasyonlarını da içeriyorsa, belirlenmesi daha karmaşıktır. Bu tür durumlarla, bir reaksiyon her adımda yalnızca bazı türlerin yer aldığı birkaç adımda ilerlerse karşılaşılır. Sıra, reaksiyona dahil olan moleküllerin toplam sayısından ayırt edilmelidir; buna reaksiyonun molekülerliği denir. Hız ifadesindeki sabit k , özgül hız veya hız sabiti olarak adlandırılır. Tüm reaktanlar birim konsantrasyonlarda mevcutsa, sayısal olarak hızla aynıdır. k birimi, konsantrasyon birimlerine bağlı olacaktır. Genellikle, $(\text{konsantrasyon})^{(1-\alpha-\beta-\gamma-\delta)}(\text{zaman})^{-1}$ boyutlarına sahiptir.

3.25. Çevre Mühendisliğinde Kimyasal Termodinamik ve Kinetik Örnekleri

Örnek 1.

Aşağıdaki tabloda standart oluşum entalpi değerleri kullanılarak, verilen reaksiyonun 25°C 'deki standart reaksiyon entalpi (ΔH) değerini hesaplayınız?



Tablo 1. Farklı türlerin standart oluşum entalpileri

Tür	ΔH° [kcal mol^{-1}]
$\text{O}_2(\text{g})$	0
$\text{NO}(\text{g})$	21,6
$\text{NH}_3(\text{g})$	-11,0
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-68,3

Çözüm:

Reaksiyonun ΔH° değeri;

$$\Delta H_r^\circ = (\sum n_i \cdot \Delta H_{\text{ürünler}}^\circ) + (\sum n_i \cdot \Delta H_{\text{reaktanlar}}^\circ)$$

$$\Delta H_r^\circ = \left[\left(4 \text{ mol} \times 21,6 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right) + \left(6 \text{ mol} \times \left(-68,3 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right) \right) \right] - \left[\left(4 \text{ mol} \times \left(-11 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right) + \left(5 \text{ mol} \times 0 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right) \right) \right] = -279,4 \text{ kcal} \quad (\text{ısı veren reaksiyon})$$

$$\Delta H_r^\circ = \Delta E_r^\circ + P\Delta V \quad (\Delta E = \text{enerji değişimi})$$

$$\Delta E_r^\circ = \Delta H_r^\circ - P\Delta V$$

$P\Delta V$ değeri ideal gaz kanununda;

$$P\Delta V = \Delta n \cdot R \cdot T$$

Reaksiyon için Δn ;

$$\Delta n = \sum n_{\text{ürünler}} - \sum n_{\text{reaktanlar}}$$

$$\Delta n = (4 \text{ mol NO}) - (4 \text{ mol NH}_3 + 5 \text{ mol O}_2) \Rightarrow (\text{gaz halindeki alıyoruz})$$

$$\Delta n = -5 \text{ mol}$$

$$P\Delta V = (-5 \text{ mol}) \cdot (1,987 \cdot 10^{-3} \text{ kcal} \cdot ^\circ\text{K/mol}) \cdot (298^\circ\text{K})$$

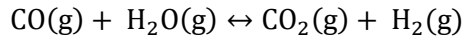
$$P\Delta V = -2,961 \text{ kcal} \quad (-) \text{ çıkması hacmin azaldığını gösterir.}$$

$$\Delta E_r^\circ = \Delta H_r^\circ - P\Delta V$$

$$\Delta E_r^\circ = (-279,4 \text{ kcal}) - (-2,961 \text{ kcal}) = -276,4 \text{ kcal}$$

Örnek 2.

Aşağıda verilen standart oluşum serbest enerji değerlerinden yararlanarak;



Reaksiyonunun 25°C 'deki gerçekleşip gerçekleşmediğini bulunuz.

Tablo-2. Farklı türlerin standart oluşum serbest enerji değerleri

Tür	ΔG° [kcal mol ⁻¹]
H ₂ (g)	0
CO ₂ (g)	-94,26
CO (g)	-32,78
H ₂ O (g)	-54,63

Çözüm:

$$\Delta G_r^\circ = (\sum n_i \cdot \Delta G_{\text{ürünler}}^\circ) + (\sum n_i \cdot \Delta G_{\text{reaktanlar}}^\circ)$$

$$\Delta G^{\circ} = \left[\left(1 \text{ mol} \times \left(-94,26 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right) \right) + \left(1 \text{ mol} \times \left(0 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right) \right) \right] - \left[\left(1 \text{ mol} \times \left(-32,78 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right) \right) + \left(1 \text{ mol} \times \left(-54,63 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right) \right) \right] = -6,85 \text{ kcal} \quad (\text{ısı veren reaksiyon})$$

$\Delta G < 0$ olduğundan reaksiyon kendiliğinden gerçekleşir.

Örnek 3.

Standart koşullarda 25C’de 1 mol su kendi elementlerinden oluşturulduğunda çevrede oluşturduğu entropi değişimini hesaplayınız. ($\Delta H_{\text{su}}^{\circ} = -285,6 \text{ kJ/mol}$)

Çözüm:

Entropi = ΔS = sistemin düzensizliğinin ölçüsüdür.

$$\Delta S_{\text{çevre}} = \frac{-\Delta H}{T}$$

$$\Delta H = -285,6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \times 1 \text{ mol} = -285,6 \text{ kJ olduğuna göre;}$$

$$\Delta S_{\text{çevre}} = \frac{-(-285,6 \text{ kJ})}{298 \text{ °K}} = 959 \text{ J/°K}$$

Örnek 4.

Sabit basınçta 36 g H₂O ‘nun 127 °C’den 227 °C’ye ısıtılması için gerekli enerji nedir?

($C_p = 7,2 \text{ cal/mol.°K}$) (1 mol H₂O = 18 g)

Çözüm:

Sabit basınçta sıcaklığın artırılması için gerekli ısı reaksiyondaki entalpi değişimine eşittir.

Reaksiyondaki entalpi değişimi;

$$\Delta H = \overline{C_p} \cdot n \cdot dT = \overline{C_p} \cdot n \cdot (T_2 - T_1) \quad n = \text{mol sayısı, } T = \text{sıcaklık,}$$

$$1 \text{ mol H}_2\text{O} \quad 18 \text{ g}$$

$$\frac{X}{36 \text{ g}}$$

$$X = 2 \text{ mol H}_2\text{O’dur.}$$

$$\Delta H = (7,2 \text{ cal/mol.°K}) \cdot (2 \text{ mol}) \cdot (500^{\circ}\text{K} - 400^{\circ}\text{K})$$

$$\Delta H = 1440 \text{ cal}$$

Örnek 5.

Sabit basınçta 36 g H₂O ‘nun 227 °C’den 127 °C’ye sabit hacimde soğutulması için açığa çıkan ısı ne kadar olur?

($C_p = 7,2 \text{ cal/mol.°K}$) (1 mol H₂O = 18 g) ($R_1 = 1,987 \text{ cal/mol.°K}$)

Çözüm:

$\Delta E = q_v$ (Sabit hacimde iç enerjideki değişim oluşan ısıya eşittir.)

$$R_1 = (\bar{C}_p - \bar{C}_v) \quad (\bar{C}_v = \text{sabit hacimdeki özgül ısı})$$

$$\bar{C}_v = \bar{C}_p - R_1 \quad \Delta E = \bar{C}_v \cdot n \cdot dT$$

$$\bar{C}_v = \left(7,2 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot ^\circ\text{K}}\right) - \left(1,987 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot ^\circ\text{K}}\right) = 5,123 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot ^\circ\text{K}}$$

$$\Delta E = \left(5,123 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot ^\circ\text{K}}\right) \times 2 \text{ mol} \times (400^\circ\text{K} - 500^\circ\text{K})$$

$$\Delta E = -1042,6 \text{ cal}$$

Örnek 6.

Kapalı bir tank içerisindeki havanın sıcaklığını, 25 dakikada 18°C 'den 54°C 'ye yükseltmek için bir termostatlı ısıtıcıdan yararlanılacaktır. Tankın hacmi 25 litre ve içerisinde 110 kPa basınçta hava bulunmaktadır. Tanktan çevreye kaybedilen ısı 16 kJ olduğuna göre elektrikli ısıtıcının gücünü hesaplayınız.

Çözüm:

$$a. P \cdot V = m \cdot R \cdot T$$

$$m = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{110 \text{ kPa} \cdot 25 \times 10^{-2} \text{ m}^3}{0,287 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot ^\circ\text{K}} \cdot 298^\circ\text{K}} = 0,032 \text{ kg}$$

$$Q - W = \Delta U = m \cdot C_v \cdot \Delta T$$

$$\Delta U = m \cdot C_v \cdot \Delta T = 0,032 \text{ kg} \cdot 0,717 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot ^\circ\text{K}} \cdot 30^\circ\text{K} = 0,69 \text{ kJ}$$

$$Q_{\text{kayıp}} - W = \Delta U$$

$$W = \Delta U + Q_{\text{kayıp}} = 0,69 \text{ kJ} + 16 \text{ kJ} = 16,69 \text{ kJ}$$

Elektrik Gücü;

$$W_{\text{elektrik}} = \frac{W}{\Delta t} = \frac{16,69 \text{ kJ}}{30 \text{ dk} \cdot \frac{60 \text{ saniye}}{1 \text{ dk}}} = 0,0093 \text{ kW} = 9,3 \text{ W}$$

Örnek 7.

Bir piston silindir düzeneğinde başlangıçta, 100 kPa basınçta doymuş sıvı-buhar karışımı 5 kg su bulunmaktadır. Suyun 2 kg'lık bölümü sıvı fazında, geri kalanı ise buhar fazındadır. Bu durumdayken piston durdurucular üzerindedir. Daha sonra suya ısı geçişi olmakta, basınç yükselmekte ve 200 kPa olduğunda piston hareket etmeye başlamaktadır. Isı geçişi toplam hacim $6,025 \text{ m}^3$ oluncaya kadar devam etmektedir. Buna göre;

a) İlk ve son haldeki sıcaklıkları,

b) Piston yukarı doğru hareket etmeye başladığı andaki sıvı fazındaki suyun kütlesini

c) Hal değişimi sırasında yapılan işi bulunuz.

Çözüm:

$$\mathbf{a-} P_1 = 100\text{kPa} \Rightarrow T_1 = T_d = 99.63\text{ }^{\circ}\text{C}$$

Ara bölge: Başlangıçta toplam hacim;

$$V_1 = m_s \cdot V_f + m_b \cdot V_g$$

$$V_1 = 2 \times 0,001043 + 3 \times 1,694 = 5,084\text{ m}^3$$

$$V_3 = 6,025\text{ m}^3$$

$$V_3 = \frac{V_3}{m} = \frac{6,025}{5} = 1,205\text{ m}^3/\text{kg}$$

$$P_3 = 200\text{ kPa} ; V_3 = 1,205\text{ m}^3/\text{kg} \Rightarrow T_3 = 252,6\text{ }^{\circ}\text{C}$$

b.1-2 hal değişimi sabit hacimde;

$$V_1 = V_2 = 5,084\text{ m}^3$$

$$V_2 = \frac{V_2}{m} = \frac{5,084}{5} = 1,0168\text{ m}^3/\text{kg}$$

20 kPa doymuş buharın özgül hacmi; $V_g = 0,8857\text{ m}^3/\text{kg}$

$V_2 > V_g$ olduğundan tamamı kızgın buhar

$$m_s = 0\text{ kg}$$

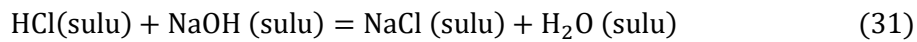
b- İş 2-3 hal değişimi boyunca yapılır.

$$W = \int_2^3 P dV = P \cdot (V_3 - V_2) = 200 \cdot (6,025 - 5,084) = 188,2\text{ kJ}$$

Örnek 8.

Asit-Baz Reaksiyonunun Entalpisi: Hidroklorik asidin sodyum hidroksit ile nötralizasyonu için 298 K'deki reaksiyonun entalpisini belirleyin.

Çözüm:



$$\Delta H_f^0(\text{HCl, sulu}) = \Delta H_f^0(\text{H}^+, \text{sulu}) + \Delta H_f^0(\text{Cl}^-, \text{sulu}) = 0 - 167.2 = -167.2\text{ kJmol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^0(\text{NaOH, sulu}) = \Delta H_f^0(\text{Na}^+, \text{sulu}) + \Delta H_f^0(\text{OH}^-, \text{sulu}) = -239.7 - 229.7 = -469.4\text{ kJmol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^0(\text{NaCl, sulu}) = \Delta H_f^0(\text{Na}^+, \text{sulu}) + \Delta H_f^0(\text{Cl}^-, \text{sulu}) = -239.7 - 167.2 = -406.9\text{ kJmol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O, sulu}) = -285.8\text{ kJmol}^{-1}$$

Genel tepkime için,

$$\Delta H_f^0 = \Delta H_f^0(\text{NaCl, sulu}) + \Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O, sulu}) - \Delta H_f^0(\text{HCl, sulu}) - \Delta H_f^0(\text{NaOH, sulu}) = -56.1\text{ kJmol}^{-1}$$

Referanslar

1. Franses, E. I. (2018). Applications of thermodynamics to energy engineering and environmental engineering. In *Thermodynamics with chemical engineering applications*. Cambridge University Press. <https://doi.org/10.1017/cbo9781107707009.020>
2. Lewis, G. N., & Randall, M. (1961). *Thermodynamics* (2nd ed.). McGraw-Hill.
3. Martínez, I. (n.d.). *Introduction to environmental thermodynamics*. <http://imartinez.etsiae.upm.es/>
4. Mills, I., Cvitas, T., Homann, K., Kallay, N., & Kuchitsu, K. (Eds.). (1988). *Quantities, units and symbols in physical chemistry*. Blackwell Scientific Publications.
5. International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). (n.d.). *Compendium of analytical nomenclature: Chapter 1, section 3.8*. https://old.iupac.org/publications/analytical_compendium/Cha01sec38.pdf
6. Kuo, J. (2024). *Chemistry, thermodynamics, and reaction kinetics for environmental engineers*. CRC Press.
7. Lee, C. C., & Huffman, G. L. (2000). Thermodynamics used in environmental engineering. In *Handbook of environmental engineering calculations* (pp. 2.4–2.145). McGraw-Hill. http://cfpub.epa.gov/si/si_public_comments.cfm
8. Lee, C. C., & Lin, S. D. (2007). *Handbook of environmental engineering calculations* (2nd ed.). McGraw-Hill Education.
9. Moran, J. M., Shapiro, H. N., Boettner, D. D., & Bailey, M. B. (2012). *Principles of engineering thermodynamics* (7th ed.). Wiley.
10. Morgan, J. J. (1967). Applications and limitations of chemical thermodynamics in natural water systems. In *Advances in chemistry* (Vol. 67, pp. 1–29). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/ba-1967-0067.ch001>
11. O'Melia, C. R. (1990). Aquatic chemical kinetics. In W. Stumm (Ed.), *Aquatic chemical kinetics* (pp. xx–xx). Wiley-Interscience. (Sayfa aralığı belirtilmemiştir.)
12. Powers, J. M. (2024, July 3). *Lecture notes on thermodynamics*. <https://www3.nd.edu/~powers> (Lisans: CC BY-NC-ND)
13. Reynolds, T. D. (1982). *Unit operations and processes in environmental engineering*. Brooks/Cole Engineering Division.
14. Sibiya, N. P., Rathilal, S., & Tetteh, E. K. (2021). Coagulation treatment of wastewater: Chemical kinetics and natural coagulant evaluation. *Molecules*, 26(3), 698. <https://doi.org/10.3390/molecules26030698>
15. Valsaraj, K. T., & Melvin, E. M. (2018). *Principles of environmental thermodynamics and kinetics* (4th ed.). CRC Press.
16. Valsaraj, K. T., & Melvin, E. M. (2010). *Elements of environmental engineering: Thermodynamics and kinetics* (3rd ed.). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9780429491832>
17. Winnett, A. (2004). *Engineering sustainability: Thermodynamics, energy systems and the environment*. Springer.
18. Çengel, Y. A., & Boles, M. A. (2011). *Thermodynamics: An engineering approach* (7th ed.). McGraw-Hill.

4. DENGELEME

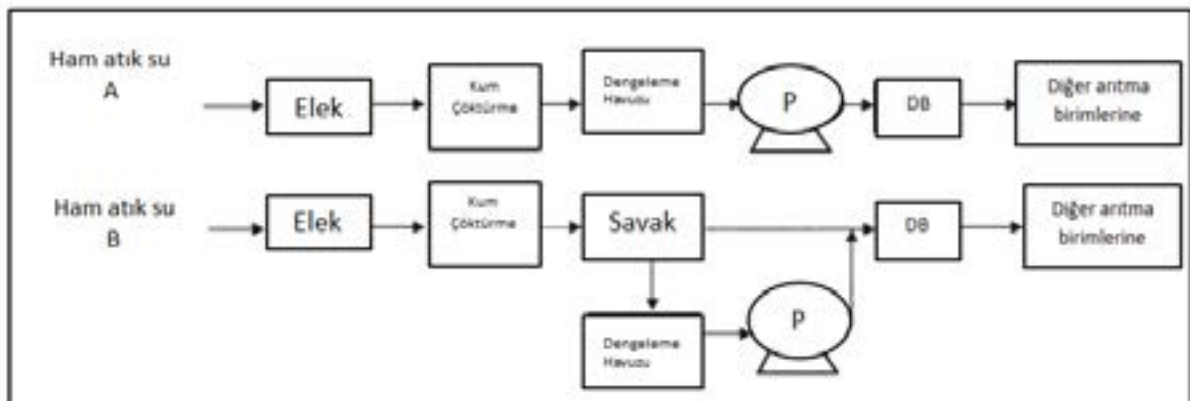
Sudaki akış dengeleme, akış hızının ve akış bileşiminin kontrol edilmesi işlemidir. Akış ve su kalitesindeki ciddi değişiklikleri azaltmak için birçok evsel ve endüstriyel atıksu arıtma sisteminde akış dengeleme gereklidir (2, 3, 4).

4.1. Akış Dengeleme

Akış dengeleme, su ve atık su akış hızları ve bileşimindeki değişkenliği en aza indirmek için kullanılır. Bir arıtma hattındaki her temel işlem, belirli atık su özelliklerine göre tasarlanmıştır (1). Tüm arıtım işlemlerinde düzgün akış koşulları sağlandığında daha iyi verimlilik ve daha iyi kontrol sağlamak mümkündür. Akış bileşiminde zaman içinde fazla değişiklik olması durumunda, proseste arıtma verimliliğini ciddi şekilde düşürebilir. Akış bileşimindeki bu değişiklikler, endüstriyel süreçlerin döngüsel doğası, yağmur suyu olaylarının ani ortaya çıkması ve mevsimsel değişiklikler dahil olmak üzere birçok nedene bağlı olabilir. Bu değişiklikleri azaltmak için arıtma proseslerinin başlangıcında dengeleme havuzları bulunur. Değişken akış bileşimine sahip giriş suyu, arıtma işleminin geri kalanına geçmesine izin verilmeden önce ilk olarak bu havuza girer. Dengeleme tankları birçok amaca hizmet edebilir. Pek çok proseste, tam ölçekli kesikli reaktörlerin çalıştırılabilmesini sağlayacak şekilde daha küçük hacimlerdeki atık suyu biriktirmek ve birleştirmek için de dengeleme havuzları kullanılır. Diğer prosesler, atık akışının aşağı akış noktasında eşit bir oranda deşarj edebilmek için atık akışını eşitlemek üzere sürekli arıtma sistemlerindeki dengeleme havuzlarını içerir.

Atık su arıtma sistemlerinde akış dengelemenin faydaları:

1. Dengeleme, hidrolik alıkonma süresini artırarak sedimantasyon verimliliğini artırır.
2. Biyolojik prosesin verimliliği, düzgün akış özellikleri ve çalışma sırasında şok yüklerin ve toksik maddelerin etkisinin en aza indirilmesi nedeniyle artırılabilir.
3. Kimyasal madde besleme, dezenfeksiyon ve çamur pompalama gibi akış hızına bağlı işlemlerin manuel ve otomatik kontrolünü basitleştirir.
4. Dengeleme havuzunda karıştırma için havalandırma kullanılırsa atık suyun arıtılabilirliği artırılır ve bir miktar BOİ azaltımı ve koku giderimi sağlanır.
5. Konsantr atık akışlarının geri dönüşümü için bir geri dönüş noktası sağlanır, böylece ana yerleşim yerlerine veya havalandırma havuzuna gelen şok yükleri hafifletilir.



Şekil 1. Su arıtım tesislerinde hat üstü (A) ve hat dışı (B) dengeleme havuzu yerleşimleri (1)

Bir arıtma sistemindeki dengeleme havuzları hat üstü veya hat dışı olarak yerleştirilebilir. Şekil 1, su arıtım proseslerinde farklı iki dengeleme havuzunun yerleşimini göstermektedir. Hat içi dengelemede,

gelen ham atık suyun tamamı doğrudan dengeleme havuzuna girer ve bu daha sonra doğrudan diğer arıtma birimlerine (örn. birincil arıtma üniteleri) pompalanır. Ancak yan hat veya hat dışı dengeleme için havuz, gelen atık suyu doğrudan almaz. Bunun yerine, savaktan gelen ham atık suyun fazla akışını havzaya yönlendirir. Akışı gerektiği gibi artırmak için su havzadan arıtma akışına pompalanır. Dengeleme havuzu için değişken hacimli ve sabit hacimli olmak üzere iki temel konfigürasyon önerilir (9). Değişken hacim konfigürasyonunda havuz, aşağı yöndeki arıtma ünitelerine sabit bir atık su akışı sağlayacak şekilde tasarlanmıştır. Ancak sabit hacimli bir havuz durumunda, diğer arıtma birimlerine giden akış, giriş suyundaki değişikliklerle birlikte değişir. Her iki konfigürasyonunda farklı uygulamalarda kullanımları vardır. Örneğin, günlük atıksu hacmini düşük olması beklenen endüstriyel uygulamalarda değişken hacimli tip havuzlar kullanılır. Değişken hacimli dengeleme havuzları evsel atıksu arıtma uygulamaları için de kullanılabilir.

4.2. Gerekli Dengeleme Havuzu Hacmi Hesabı

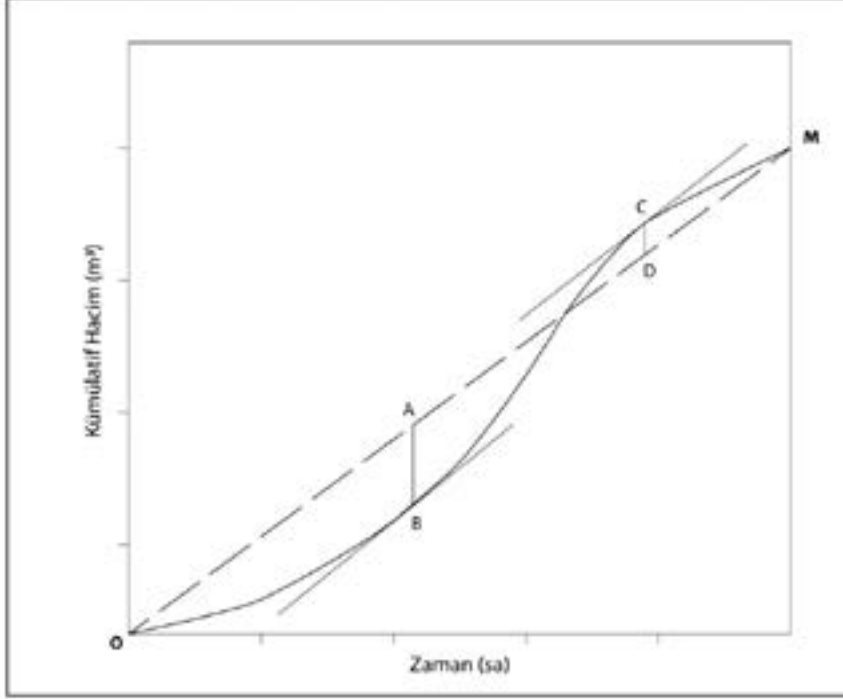
Dengeleme havuzunun hacminin hesaplanması temel tasarım gereksinimidir ve zaman içindeki akış değişimine dayanır. Eşitleme hacmini hesaplamak için kullanılan iki yöntem vardır. Birinci yöntem; karakteristik günlük akış düzenine dayanırken diğer yöntem ise belirli bir bileşenin kütle yükleme düzenine dayanmaktadır. İlk yöntem, fazla günlük ortalama kümülatif akışa dayalı olarak dengeleme hacminin hesaplanmasına dayanır. Gerekli hacim, bir hidrograf oluşturularak grafiksel olarak belirlenir. Havzanın işlevi, ortalama günlük akışı aşan akışları biriktirmek ve giriş akışının ortalama günlük akıştan daha az olduğu zamanlarda bu akışı yönlendirmektir. İkinci yöntem, kabul edilebilir bir aralıktaki kütle yükleme değişimlerine dayalı olarak hacmi hesaplar. Genel olarak birinci yöntem akış dengesi/eşitleme yaklaşımı, ikinci yöntem ise bileşim dengesi/eşitleme yaklaşımı olarak değerlendirilmektedir. Akış dengesi, dengeleme havuzu hacmini hesaplamak için en yaygın yöntemdir. Belirli bir yöntemin seçimi akışın türüne, akış değişimlerine ve akışın genel bileşimine bağlıdır. Akış dengesi, gelen suyun bileşiminin nispeten sabit olduğu ancak akışın zamanla değiştiği durumlarda kullanılır. Bileşim dengesi yöntemi, içeri akış hızının oldukça sabit olduğu ve bileşimin zamanla değiştiği durumlarda kullanılır.

Akış dengesi yönteminde, iyi bilinen Rippl diyagramı olan kümülatif hacmin zamana karşı grafiği geliştirilir. Bir Rippl diyagramı oluşturmak ve bu diyagramı dengeleme hacmini hesaplamak için kullanmak için gerekli adımlar aşağıda özetlenmiştir (4, 5, 6):

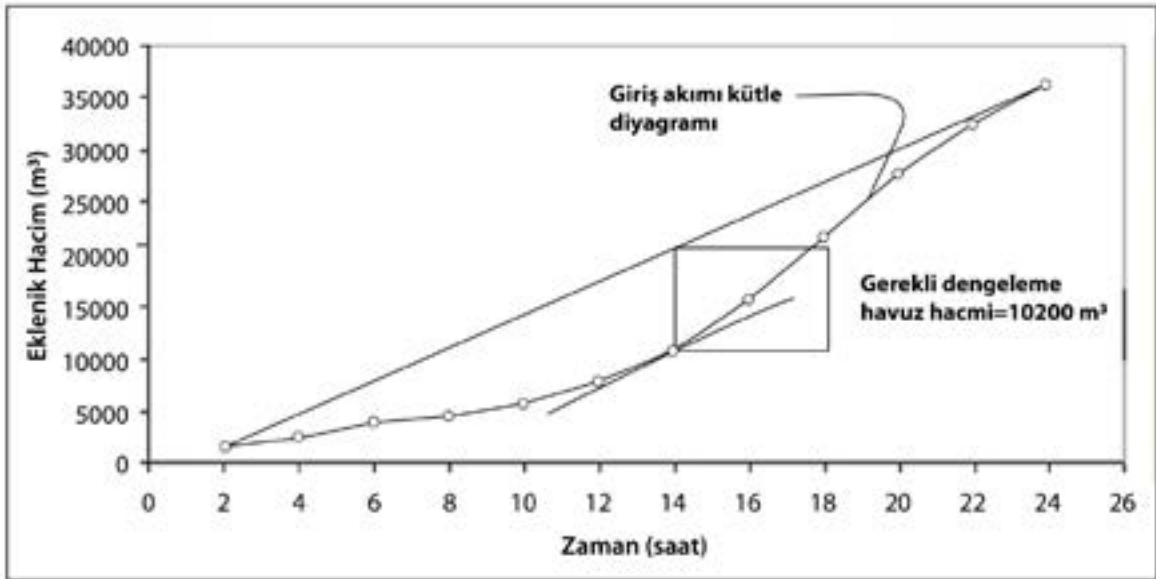
1. İlk adım, atık su akışına dayalı kümülatif hacim eğrisinin çizilmesidir. Belirli bir periyodik zaman diliminde akan hacim, akışa göre hesaplanır. Kümülatif hacim, önceden seçilmiş bir zaman periyodunun başlangıcındaki hacmin bir sonraki zaman periyodundaki hacme eklenmesiyle elde edilir. Ortaya çıkan hacim daha sonra sonraki zaman dilimindeki hacme eklenir. Bu işlem, düşük akışlı ve yüksek akışlı bir döngü tamamlanana kadar (tipik olarak 24 saat) devam eder.
2. İkinci adım, ortalama akış hızına paralel ve kümülatif giriş akış diyagramına teğet bir çizgi çizerek gerekli dengeleme hacmini belirlemektir. Dengeleme hacmi, teğet noktasından düz çizgiye olan dikey mesafe ile hesaplanır. Kümülatif etki akışı eğrisinde birkaç teğet nokta olabilir. Ancak dengeleme hacmi hesaplamalarında dikkate alınacak noktaların seçiminde dikkatli olunmalıdır.

Yöntemin arkasındaki teori, ortalama günlük akışlar için tipik bir kümülatif giriş hacmi eğrisini gösteren Şekil 2'de açıklanmaktadır. Bu şekilde kümülatif hacim günün saatine göre y ekseninde gösterilmektedir. Ortaya çıkan grafik düzensiz şekilli bir eğri ile gösterilmiştir. Eğri doğrusal ise akış sabittir. Bu kümülatif giriş hacmi eğrisinin ucu (O), üst uç (M) ile birleştirildiğinde, ortalama akış eğrisi (noktalı çizgiyle gösterilmiştir) elde edilir. Daha sonra ortalama günlük akış çizgisine paralel (noktalı çizgi) ve kütle akış eğrisine teğet çizgiler çizilir. Teğet noktaları (B) ve (C)'dir. Bu teğet noktalardan, bu dikey çizgiler ortalama günlük akış çizgisiyle kesişene kadar dikey düz çizgiler çizilir. Kesişme noktaları (A) ve (D)'de verilmiştir. Gerekli eşitleme hacmi AB ve CD dikey mesafelerinin

toplamına eşit olacaktır. Teğetin ilk noktasında (B) depolama havuzu boştur ve bu noktadan sonra havuz dolmaya başlar ve teğetin üst noktasında (C) havuz dolana kadar devam eder. Hidrograf yöntemine göre hesaplanan hacim teorik hacimdir.



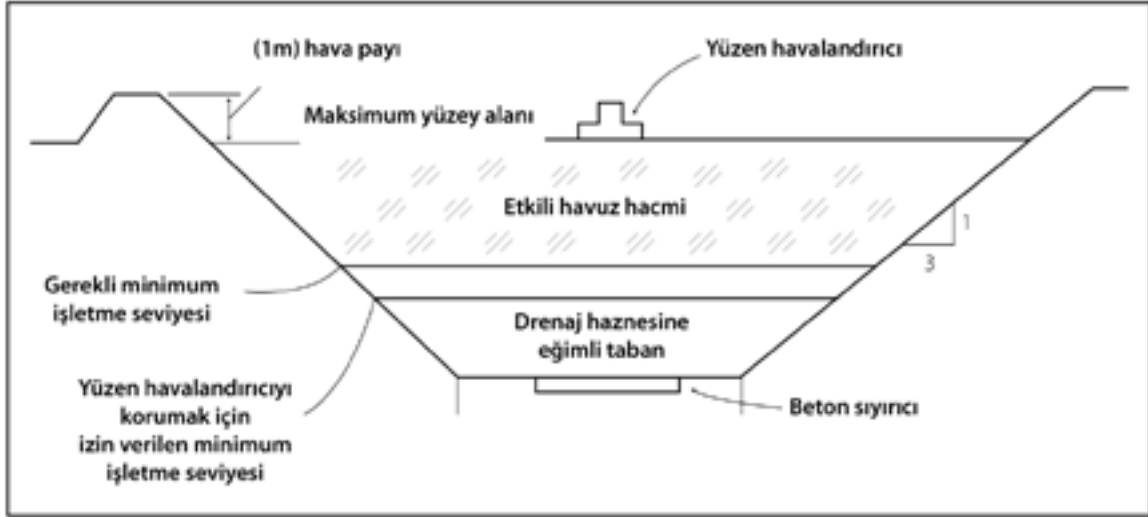
Şekil-2 Dengeleme tankı hacim hesaplama (1, 5, 7).



Şekil 3. Dengeleme tankı hacim hesabı (1).

4.3. Dengeleme Havuzu İnşası

Dengeleme tankı inşasında (Şekil 4) dikkate alınacak konular, inşaatın yapıldığı malzeme, tank şekli ve teçhizatıdır. Mevcut bir havuz kullanılacaksa gerekli değişiklikler yapılır. Genellikle borulama ve yapısal değişiklikler gerekir.



Şekil 4. Dengeleme tankı (5).

4.3.1. Dengeleme Havuzu Malzemesi: Dengeleme havuzları toprak, beton veya çelikten inşa edilebilir. Toprak havuzların maliyeti daha düşüktür. Yerel şartlara bağlı olarak yanal eğim 3:1 ve 2:1 olabilir. Tipik bir dengeleme tankı kesiti Şekil 5’ de verilmiştir. Yeraltı suyu kirliliğini önlemek için havuz geçirimsiz bir malzeme ile kaplanır (10). Havasız şartların oluşmasını önlemek için difüzyon havalı havalandırma veya yüzer havalandırıcılar kullanılır. Yüzer havalandırıcı kullanıldığında korozyona karşı koruma sağlamak amacıyla havalandırıcının altına beton bir plaka yerleştirilir. Yüzer havalandırıcılarda havalandırıcıyı korumak amacıyla minimum çalışma seviyesi 1,5-2 metre olarak öngörülmektedir.

4.3.2. Havuz Şekli: Havuz şekli hat üstü veya hat dışı dengeleme kullanılması durumuna göre değişir. Hat üstü dengeleme uygulandığında dengeleme havuzu mümkün olduğu kadar tam karışımlı bir reaktör gibi çalışacak şekilde tasarlanmalı, giriş ve çıkış mekanizmaları kısa devreyi en aza indirecek şekilde olmalıdır. Giriş akımının karıştırıcıya yakın bir yerde olması, birçok noktadan giriş ve çıkış olması, çoklu kompartıman gibi uygulamalar gerekebilir.

4.3.3. İşletme Teçhizatı: Dengeleme tankı tasarımına dahil edilmesi gereken işletme teçhizatlar; havuz duvarlarında birikebilecek katıları ve yağı temizleme düzeneği, pompa arızası durumuna karşı acil taşma düzeneği ve yüzer madde ve köpük için yüksek çıkış ve köpük problemi varsa havuzun kenarlarında köpük birikimini önlemek üzere su spreyinden oluşmaktadır.

4.3.4. Hava Gereksinimi ve Pompa Kontrolü

Dengeleme tanklarının düzgün çalışması için karıştırma ve havalandırma gerekmektedir. Karıştırma tank içeriğinin karışmasını sağlamak ve tankta katıların çökmesini önleyecek düzeyde olmalıdır. Askıda katı madde içeren orta kuvvette bir evsel atıksu için karıştırma gereksinimi $0,004-0,008 \text{ kW/m}^3$

dür. Havalı şartları korumak için de 0,01-0,015 m³/m³.dak debide hava verilmelidir. Ön çöktürme sonrası ve kısa kalma süresi (iki saatten daha az) için dengelemede havalandırma gerekemeyebilir. Dengeleme, atıksu arıtma tesisine ilave bir su seviyesi farkı gerektirdiğinden pompalama gerektirir (8). Pompalama dengelemeye veya dengeleme çıkışına uygulanır ancak arıtma tesisinin güvenilirliği açısından dengeleme havuzuna pompalama tercih edilir. Minimum pompalama su seviyesi farkı, dinamik kayıplar ve yüzey seviyesindeki değişimlerin toplamıdır. Bazı durumlarda hem atıksu girişi hem de çıkışı için pompalama gerekebilir (11).

4.4. Dengeleme Tasarım Örnekleri-1

Örnek 1.

Debisi 0,22 m³/s olan atıksu akımının BOİ karakterizasyonu aşağıdaki şekilde verilmiştir. 17 gün boyunca her gün 4 saatlik sürede veri toplanmıştır. Atıksu akımının ortalama BOİ konsantrasyonu 690 mg/L, maksimum BOİ konsantrasyonu ise 1185 mg/L'dir. Aktif çamur sistemi tasarlanırken yapılan hesaplamalara göre, arıtma sistemi çıkışındaki deşarjın, deşarj standartlarını sağlaması için (BOİ_{ort} 15 mg/L ve BOİ_{max} 25 mg/L), dengeleme havuzu çıkışındaki akımın BOİ konsantrasyonu 896 mg/L'den büyük olmamalıdır.

Arıtma çıkışındaki akımın, deşarj standartlarını sağlayacak özellikte olması için gerekli olan dengeleme havuzunu tasarlayınız. Hesaplamalarda, dengeleme havuzu çıkış akımındaki BOİ konsantrasyonun, %95 olasılıkla 896 mg/L'ye eşit veya küçük olması durumu hedeflenmelidir.

Çözüm:

Giriş akımı BOİ'lerinin ortalama, standart sapma ve varyans değerleri hesaplanabilir. Bu değerler şekilden grafiksel olarak bulunabilir.

Grafikten %50 değerine karşı gelen değer:

$$\%50 \text{ değeri} \approx \bar{X} \approx 690 \text{ mg/L}$$

Standart sapma (S_i)'yi hesabı: BOİ değerlerinin Normal Dağılıma uyduğu kabulü ile standart sapma, S_i ;

$$S_i = \frac{X_{0,84} - X_{0,16}}{2} = \frac{990 - 380}{2} = 305 \text{ mg/L}$$

Örnekteki AAT'de giriş BOİ değerlerinin eklenik olasılık dağılımı standart sapmanın karesi olan varyans:

$$S_i^2 = 305^2 = 93\,025 \text{ mg}^2/\text{L}^2$$

Tesis deşarjındaki BOİ'nin standart sapma hesabı:

$$X_{\text{ort}} = 690 \text{ mg/L}$$

$$X_{\text{max}} = 896 \text{ mg/L}$$

Normal Olasılık Dağılım tablolarında, % 95 güven seviyesinde, $Z = 1,65$ 'tir.

$$S_e = \frac{X_{\max} - \bar{X}}{Z} = \frac{896 - 690}{1,65} = 125 \text{ mg/L}$$

Bu durumda deşarjın BOİ'lerinin varyansı:

$$S_e^2 = (125)^2 = 15\,625 \text{ mg}^2 / \text{L}^2$$

Tablo 1. AAT'de giriş BOİ değerlerinin eklenik olasılık dağılımı

BOİ konsantrasyonunun verilen değere eşit veya değerden küçük olma olasılığı (%)	BOİ (mg/L)
5	210
10	280
20	410
30	440
40	480
50	680
60	700
70	800
80	990
90	1080
95	1110

Gerekli bekletme süresi:

$$t = \frac{\Delta t(S_i^2)}{2(S_e^2)} = \frac{4(93.025)}{2(15.625)} = 11,9 \text{ sa} \approx 0,5 \text{ gün}$$

Örnek 2.

Debisi $Q=11400 \text{ m}^3/\text{gün}$ olan bir içme suyu, hacmi $5,7 \text{ m}^3$ olan karıştırma odasından sonra 4,6 m genişlik, 21 m uzunluk ve 3,5 m su derinliği olan bir dengeleme havuzunda bekletilmektedir. Dengeleme tankı bir boyutu 23 m olan bir kare havuzdur. Havuzundaki su derinliği 3,6 m ve çıkış savağı boyu 90 m'dir. Buna göre bekleme sürelerini belirleyiniz. Dengeleme havuzundaki yatay hızı bulunuz.

Çözüm:

$$Q=11400 \text{ m}^3/\text{gün} . 1 \text{ gün}/24 \text{ saat} . 1 \text{ saat}/60 \text{ dk} . 1 \text{ dk}/60 \text{ sn}=0,132 \text{ m}^3/\text{sn}$$

Havuz Boyutları:

$$V=5,7 \text{ m}^3$$

$$\text{Genişlik}=4,6 \text{ m}$$

$$\text{Uzunluk}=21 \text{ m}$$

$$\text{Su derinliği}=3,5 \text{ m}$$

Dengeleme havuzu:

Boyutu=23m (kare havuz)

Su derinliği=3,6m

$L_{\phi}=90m$

$t = V/Q \quad T=5,7m^3 / 0,132m^3/sn=43,2 \text{ s (karıştırma odası)}$

$t = V/Q \quad t=(4,6m.21m.3,5m)/(7,92m^3/dk)=42,7 \text{ dak (yumaklaştırma havuzu)}$

$t = V/Q \quad t=(23m.23m.3,6m) / (7,92m^3/dk)=240 \text{ dak (çökeltme tankı)}$

Yatay Hız;

$V_y=Q/A=0,132m^3/sn / (4,6m.3,5m)= 8,2.10^{-3} \text{ m/s}$

Örnek 3.

Bir fabrika, günlük ortalama 1200 m^3 atıksu üretmektedir. Ancak, gün içinde debi dalgalanmaları yaşanmaktadır. En düşük debi $30 \text{ m}^3/\text{saat}$, en yüksek debi ise $70 \text{ m}^3/\text{saat}$ olarak ölçölmüştür. Fabrika, atıksu arıtma tesisini dengelemek için bir dengeleme tankı kurmak istemektedir. Bu fabrikanın debi dalgalanmalarını dengeleyebilmesi için gerekli dengeleme tankı hacmi kaç m^3 olmalıdır?

Çözüm:

Dengeleme tankının hacmi, maksimum ve minimum debi farkına bağlı olarak belirlenir.

Günlük çalışma süresi: Fabrika 24 saat çalıştığı için ortalama debi:

$$\text{Ortalama Debi} = \frac{1200 \text{ m}^3/\text{gün}}{24 \text{ saat}} = 50 \text{ m}^3/\text{sa}$$

Anlık debi dalgalanmaları: En yüksek debi: $70 \text{ m}^3/\text{saat}$; En düşük debi: $30 \text{ m}^3/\text{saat}$

Dengeleme tankı hacmi hesaplama:

Fazla gelen atıksu miktarı: $(70-50) \times \text{saat} = 20 \times X$

Eksik olan atıksu miktarı: $(50-30) \times \text{saat} = 20 \times Y$

Bu durumda genellikle 6 saatlik bir dengeleme süresi yeterli olur:

$$H_{\text{tank}} = 20 \times 6 = 120 \text{ m}^3$$

Bu fabrikanın debiyi düzenlemek için en az 120 m^3 kapasiteli bir dengeleme tankına ihtiyacı vardır. Ancak, güvenlik faktörü eklenerek $150-200 \text{ m}^3$ kapasiteli bir tank tercih edilebilir. Böylece, debi dalgalanmaları arıtma sistemini olumsuz etkilemez ve daha kararlı bir işlem sağlanmış olur.

Örnek 4.

Bir tekstil fabrikasında atıksu akışı düzensiz olup gün içinde debi 30 m³/saat ile 90 m³/saat arasında değişmektedir. Ayrıca, atıksudaki kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) konsantrasyonu 200 mg/L ile 600 mg/L arasında değişmektedir. Arıtma tesisinin girişine daha dengeli bir KOİ yükü vermek amacıyla bir dengeleme tankı planlanmaktadır.

1. Dengeleme tankının hacmi ne kadar olmalıdır?
2. KOİ konsantrasyonu dengelemek için teorik ortalama değer hesaplanabilir mi?

Çözüm:

1. Dengeleme tankı, debideki ani değişiklikleri absorbe etmeli ve arıtma tesisine sabit bir debi vermelidir.

$$Q_{\text{ort}} = \frac{30 + 90}{2} = 60 \text{ m}^3/\text{sa}; Q_{\text{günlük}} = 60 \times 24 = 1440 \text{ m}^3/\text{gün}$$
$$Q_{\text{max}} - Q_{\text{min}} = 90 - 30 = 60 \text{ m}^3/\text{sa}$$

Dengeleme süresi genellikle 6-8 saat alınır:

$$H_{\text{tank}} = 30 \times 6 = 180 \text{ m}^3$$

Güvenlik faktörüyle 200-250 m³ kapasiteli bir tank önerilir.

2. Dengeleme tankında tam karışım olduğu varsayılırsa, KOİ yükü dengelenebilir.

Günlük KOİ yükü (mg/L × debi):

$$L_1 = 30 \times 200 = 6000 \text{ mg/sa}; L_2 = 90 \times 600 = 54000 \text{ mg/sa}; L_{\text{toplam}} = 60000 \text{ mg/sa}$$

Ortalama KOİ konsantrasyonu:

$$KOİ_{\text{ort}} = \frac{60000}{(30 + 90)} = 500 \text{ mg/L}$$

Referanslar

1. Ardalı, Y. (2020). *Çevre mühendisliğinde temel işlemler I: Dengeleme*. <https://avys.omu.edu.tr>
2. Corbitt, R. A. (1990). *Standard handbook of environmental engineering*. McGraw-Hill.
3. Davis, M. L., & Cornwell, D. A. (1985). *Introduction to environmental engineering*. PWS Publishers.
4. Farrokhpay, S. (Ed.). (2021). *Water treatment plants: Technology and approaches* (e-book ed.). ARCLER Press. <https://www.arclerpress.com>
ISBN: 978-1-77407-854-9 (e-book), 978-1-77407-655-2 (print)
5. Wang, L. K., Hung, Y.-T., & Shammass, N. K. (2005). *Physicochemical treatment processes* (Vol. 3). In *Handbook of environmental engineering*. Humana Press. https://doi.org/10.1007/698_2022_866
eISBN: 1-59259-820-X
6. O'Melia, C. R. (1972). Physicochemical processes for water quality control. In W. J. Webber Jr. (Ed.), *Physicochemical processes for water quality control*. Wiley-Interscience.
7. Reynolds, T. D., & Richards, P. A. (1982). *Unit operations and processes in environmental engineering*. Brooks/Cole Engineering Division.
8. Farrokhpay, S. (Ed.). (2021). *Water treatment plants: Technology and approaches* (e-book ed.). ARCLER Press. <https://www.arclerpress.com>
(Bu kaynak, 4 numarayla aynı olduğundan tekrar edilmesine gerek yoktur; yalnızca bir kez verilmesi yeterlidir.)
9. Sawyer, C. N., McCarty, P. L., & Parkin, G. E. (1994). *Chemistry for environmental engineering* (4th ed.). McGraw-Hill.
10. Schecher, W. D., & McAvoy, D. C. (2001). *MINEQL+ chemical equilibrium modeling system* (Version 4.5) [Computer software]. Environmental Research Software.
11. Sharma, R. (2014). *Handbook on water and wastewater treatment*. <https://ionexchangeglobal.com/app/uploads/2024/09/HANDBOOK-ON-WATER-AND-WASTE-WATER-TREATMENT.pdf>

5. KARIŞTIRMA

Su/atıksu arıtımının birçok kademesinde karıştırma gereklidir. Su ve atık su arıtma işlemlerinde karıştırma, dengeleme, kimyasal maddelerin dağıtılması, reaksiyon kinetiğinin geliştirilmesi ve katı birikintilerinin önlenmesi için kullanılabilir. Kimyasal maddelerin ortamda dağıtılması veya bir karışım içinde homojen dağılımın sağlanması amacıyla dispersiyon, öncelikle türbülanslı bir difüzyon olayıdır. Kısa bir süre için yüksek türbülans veya uzun bir süre için düşük türbülans yoluyla eşit derecede etkili bir dağılım elde edilebilir. Tasarım değerleri, karıştırılan maddenin birim hacmi başına enerji girişi cinsinden ifade edilebilir. Suyu veya atık suya kimyasal madde beslemeyle ilgili bir hızlı karıştırıcı için, bir tasarım parametresi, belirli bir bekletme süresi boyunca birim karıştırma odası hacmi başına beygir gücüdür. Katı madde süspansiyonu veya aktarımı elde etmek için karıştırma, girdap hızlarının, çökeltme hızlarından çok daha fazla zaman içinde gerçekleştirilmesi ve aynı zamanda tank veya reaktör tabanına ulaşabilecek herhangi bir katı maddenin yeniden süspanse edilmesi için yeterli sınır hızlarının elde edilmesiyle karakterize edilir. Katı maddelerin taşınmasına yönelik geleneksel tasarım yaklaşımları, belirli malzemelerin taşınması için yeterli olduğu bilinen ortalama hızların belirlenmesine odaklanmıştır (1, 4, 8). Tank içinde karıştırma esnasında kimyasal ve biyolojik reaksiyonların oluşması, ortam içindeki girdaplar yoluyla taşınmasını ve kimyasal maddelerin reaksiyon yüzeyine moleküler difüzyonunu içerir. Reaksiyon hızı, türbülansın artmasıyla artar; ancak çevre mühendisliği uygulamalarında, katı parçacıkların aşırı türbülansla ilişkili aşırı kesme kuvvetleri tarafından parçalanmasını önleme ihtiyacı nedeniyle girdap hızlarına üst sınırlar getirilir. Bu problem özellikle kimyasal flokülasyon ve aktif çamur içeren reaksiyonlarda kritiktir. Çevre Mühendisliği alanında tasarım yaklaşımları büyük ölçüde deneyseldir. Doğru tasarım, daha yüksek türbülans derecelerine ulaşmanın artan maliyeti ile buna karşılık daha küçük ısı değişim yüzeyi sağlamanın azalan maliyeti arasında bir denge gerektirir. Oksijeni dağıtmak, biyoreaktörde katı madde birikmesini önlemek için karıştırma sağlar. Biyolojik topakların aşırı parçalanmasını önlemek amacıyla hız gradyanına bir üst sınır getirilir. Geleneksel bir aktif çamur havuzunda, uygun geometrideki bir havuza uygulanan, oksijen sağlamak için gereken hava hacmi, aşırı parçalanma olmaksızın kabul edilebilir katı madde süspansiyonu ve biyokimyasal prosesler için yeterli bir oksijen alım oranı sağlayacaktır.

Karıştırma işlemi, aşağıdaki amaçlarla kullanılabilir:

1. Homojen Dağılım Sağlama: Çözücülerin, gazların veya katıların sıvı içinde eşit şekilde dağılmasını sağlamak için kullanılır. Kimyasal maddelerin suya eklenmesi durumunda, bu maddelerin su içinde eşit olarak dağıtılması için karıştırma yapılır.
2. Reaksiyon Hızını Artırma: Kimyasal ve biyolojik reaksiyonların verimliliğini artırmak amacıyla karıştırma kullanılır. Böylece, reaksiyona giren maddeler arasındaki temas süresi ve yüzeyi artırılır.
3. Kütle ve Isı Transferini Geliştirme: Maddelerin bir ortamdan diğerine geçişini hızlandırmak ve ısı dağılımını homojen hale getirmek için karıştırma uygulanır.
4. Çökelmeyi Engelleme: Katı parçacıkların çökmesini önlemek veya askıda kalmasını sağlamak amacıyla yapılır. Bu durum özellikle çamur arıtma tesislerinde önemlidir.

Karıştırmanın Çevre Mühendisliğinde Kullanım Alanları

Koagülasyon ve Flokülasyon: Kimyasal maddelerin sıvı içinde homojen olarak dağılmasını sağlamak için karıştırma yapılır (2,3).

Kimyasal Reaktörler: Kimyasal reaksiyonların gerçekleştiği reaktörlerde, reaktantların homojen dağılımını sağlamak amacıyla karıştırma kullanılır.

Havalandırma Tankları: Oksijenin sıvı içinde çözünmesini sağlamak ve mikroorganizmaların homojen dağılımını sağlamak için karıştırma yapılır.

Karıştırma işlemi, kütle transferini, reaksiyon hızını ve verimliliğini artırarak, çevresel süreçlerin daha etkin ve verimli bir şekilde yürütülmesini sağlar.

5.1. Temel Kavramlar

"Karıştırma" terimi, su/atıksudaki maddelerin kimyasal ve/veya fiziksel özelliklerindeki düzensizlikleri ortadan kaldırma eğiliminde olan işlemlere uygulanır. Karıştırma işlemi, bir ortamda homojen bir karışım elde etmek veya kütle transferini artırmak amacıyla bir kütlenin çeşitli kısımları arasında hareketini sağlama sürecidir. Karıştırma, bir kütlenin çeşitli kısımları arasında hareketi ile gerçekleştirilir. Sıvılar için hareket, akışın ve hem girdap hem de moleküler difüzyonun birleşik etkilerinden kaynaklanır (5). Yukarıda belirtilen akışkan hareketlerinin uygulanmasıyla oluşan karışım tamamen rastgele bir dağılıma sahiptir. Bu rastgelelik, bir örnekteki oldukça az sayıda parçacık nedeniyle kuru katı karışımında ve katı süspansiyonlarında belirgin olabilir. Bununla birlikte, sıvı karışımlarda, parçacıkların molekül olması nedeniyle karışımın rastgele karakteri ayırt edilemez ve bu nedenle herhangi bir örnekteki parçacıkların sayısı, katı parçacıklar içeren karışımlardan birkaç kat daha büyüktür. Toplu difüzyon (bulk diffusion), bir madde kütlesinin (örneğin, bir sıvı veya gazın) nispeten büyük ölçekli hareketlerle, karışmamış bir ortamın uzak kısımlarına taşınmasını ifade eder. Bu süreçte, maddenin taşınması genellikle makroskopik hareketler ve konveksiyon akımları ile gerçekleşir. Toplu difüzyon, yayılım (moleküler difüzyon) işlemi ile kıyaslandığında, daha hızlı ve büyük ölçekli taşınım sağlar. Mekanik olarak karıştırılmış sistemlerde, birçok tipte çark tarafından oluşturulan akış, toplu akışa neden olur. Sıvılardaki kütsel akışa çoğu zaman her zaman girdap ve moleküler difüzyon eşlik eder, ancak ikincisi yüksek viskoziteli sistemlerde ihmal edilebilir. Moleküler difüzyon bağıl moleküler hareketin bir ürünüdür. İki veya daha fazla türde molekülün bulunduğu herhangi bir gaz veya sıvı sisteminde, eğer yeterince uzun süre beklersek, moleküller birbirine karışacak ve mikroskobik ölçekte tekdüze bir karışım oluşturacaktır. Herhangi bir karıştırma işlemindeki amaç, moleküllerin eşit şekilde dağıldığı zaman mikroskobik olmayan homojenlik olacaktır; ancak moleküler difüzyon süreci tek başına pratik karıştırma ihtiyaçları için genellikle yeterince hızlı değildir. Türbülans oluşturulabiliyorsa, karıştırma işlemini geliştirmek için girdap difüzyon etkileri kullanılabilir. Türbülanslı süreç, akışkan elemanları belirli bir sınır noktasına kadar parçalamak için kullanılabilir; ancak türbülansın mikroskobik doğası nedeniyle, nihai parçalanma seviyesinin moleküler boyuta yakın olması beklenemez. Ölçekteki bu azalma için enerji gerektiğinden, sınırlayıcı ölçek, enerji içeren girdapların en küçüğüyle ilişkilendirilmelidir. Bu, dağılma aralığını karakterize eden girdap boyutu olarak düşünülebilir. Mikro ölçek de ölçü olarak kullanılabilir. Her durumda bu boyut, moleküler boyutlarla karşılaştırıldığında büyük olacaktır. Gözlemlenen boyuta bağlı olarak ölçekte bu düzeylerden herhangi biri karışık olarak kabul edilebilir; ancak moleküllerin alan üzerinde eşit şekilde dağıldığı mikroskobik olmayan homojenlik açısından bakıldığında hiçbir karışmaz. Moleküler difüzyon olmadan bu nihai karışım elde edilemez. Moleküler difüzyon, farklı moleküllerin sıvı elementlerin sınırları boyunca hareketini teşvik eder, böylece elementler arasındaki özellik farkını azaltır. Ayırışma derecesindeki bu azalma, türbülans olsun ya da olmasın meydana gelecektir; ancak türbülans, sıvıyı birçok küçük öbeklere bölerek süreci hızlandırmaya yardımcı olabilir, böylece moleküler difüzyon için daha fazla alan sağlanır. Difüzyon, ayırışmanın yoğunluğunu sıfıra indirdiğinde sistem karışır. Moleküller alan üzerinde eşit olarak dağılmıştır. Reaksiyonun meydana geleceği sistemlerde, mikroskobik karıştırmanın gerekliliği açıktır, zira bu olmadan meydana gelebilecek tek kimyasal reaksiyon, sıvı yığınlarının yüzeyinde meydana gelebilir. Toplu difüzyon olaylarının her biri, kirleticiyi daha geniş bir alana yayarak ayırışmanın ölçeğini azaltma eğilimindedir.

Daha geniş alan nedeniyle moleküler difüzyon artar. Moleküler difüzyon yeterince hızlıysa, toplu difüzyon kirleticiyi alana yaydığında sistem neredeyse mikroskobik olarak karışabilir.

5.2. Karıştırma Kriterleri

Türbülans, akışkan içinde rastgele ve düzensiz hareketlerin olduğu bir akış rejimidir. Bu düzensiz hareketler sayesinde farklı bölgelerdeki parçacıklar birbirine daha çabuk karışır. Türbülans, özellikle momentum, ısı ve kütle transferini artırır. Türbülanslı akış içinde küçükten büyüğe birçok ölçekte girdaplar oluşur. Bu girdaplar, sıvının farklı bölgelerinden gelen akışları birbiriyle temas ettirir, sınır tabaka içinde karışımı artırır ve difüzyon sürecini moleküler difüzyona göre çok daha hızlı hale getirir. Ayrıca girdaplar; yüksek enerjili difüzyon yolları oluşturarak karıştırma süresini kısaltır, difüzyon katsayısını etkin olarak artırır ve konsantrasyon veya sıcaklık gradyanlarını daha hızlı yok eder. Karıştırma işlemi, daha büyük girdapların daha küçük girdaplara doğru parçalanması olarak görselleştirilebilir, bu noktada karıştırma ölçeği, türbülansın artık etki edemeyeceği kadar küçük hale gelir. Girdaplar o kadar küçülür ki viskoz kesme kuvvetleri türbülans hareketini engeller ve moleküler difüzyon kontrol faktörü haline gelir (6). Moleküler difüzyon, sonunda moleküler homojenliği sağlayarak karıştırma işlemini tamamlar. Karıştırılacak akışkanlar gaz ise moleküler difüzyon çok yüksek ve difüzyon süresi son derece kısadır. Ancak akışkanlar sıvı ise moleküler difüzyon yavaşlar ve çok önemli hale gelir. Karıştırma parametreleri, ayrışmanın ölçeği ve ayrışmanın yoğunluğu açısından tanımlanabilir. Bu parametreler karıştırma sürecini tanımlar ve ölçülebilir istatistiksel değerlerden tahmin edilebilir. Parametrelerdeki tek büyük kısıtlama, bunların, karışımın ilk anlarında olduğu gibi büyük ayrışmanın meydana geldiği durumlara uygulanamamasıdır. Bir karışımın ayrışma ölçeği, karışım içindeki ayrışma bölgelerinin boyutunun bir ölçüsüdür. Ayrışma ölçeği ne kadar küçük olursa, daha iyi bir karışımın oluşmasına neden olur.

5.3. Karıştırma Verimliliği

Su/atık su dağıtımında kısa devreler ve zaman gecikmeleri her zaman ideal performanstan sapmalara yol açacaktır; ancak ideale, nispeten yüksek derecede çalkalamanın kullanıldığı gerçek sistemlerde yaklaşılabılır (10). Kimyasal reaksiyon uygulamalarında, reaktör performansı makro ölçekteki karıştırmadan etkilenir, ancak mikro ölçekte de karışımın kimyasal reaksiyon hızı üzerindeki etkisinden etkilenebilir.

Makro ölçekte, sürekli akışlı sistemlerde karıştırma performansı deneyi, atık su özelliklerinin, tam karışımın varsayıldığı matematiksel modellerle tahmin edilenlerle eşleşip eşleşmediğini belirler. Beklenen performanstan sapma, tank içeriğinin yeterince karıştırılmadığını veya girişten çıkışa kısa devre oluştuğunu gösterebilir. Karıştırma yoğunluğu arasındaki ilişki, tankla gelen akışın sirkülasyona oranı ve teorik performansa yaklaşım ölçülerek belirlenebilir. Atık sudaki konsantrasyon gradyanının eğimi ile ideal karışımı varsayan bir matematiksel modele dayalı olarak beklenen eğim karşılaştırılarak değerlendirilir.

$$\text{Eğim oranı} = 2 \left(\frac{q - q_f}{q} \right) \left(1 - \sqrt{1 - \frac{q_f}{q}} \right) \quad (1)$$

Burada; q_f : giriş akışı (m^3/s) ve q : çarktan dolayı tank içindeki sirkülasyon akışıdır (m^3/s). Sirkülasyon oranının onda birine eşit bir giriş akışı için eğim oranı %92, onda ikide ise değer %85'tir. Tasarım amacıyla, giriş akışının beş katı tasarım sirkülasyon oranı sıklıkla ideale yeterince yakın bir yaklaşım olarak alınır. Kimyasal reaksiyonların meydana geldiği durumlarda, karıştırma tasarımına yönelik

yaklaşım, izleyici davranışıyla ideal performansa yaklaşma kavramının ötesine geçer. Zweitering, bir reaktör içinde meydana gelebilecek iki aşırı karışımı tanımlamıştır. Her biri, alıkonma süresi dağıtım fonksiyonu (2) açısından benzersiz bir şekilde tanımlanabilir. Akışkan elementler, alıkonma süresi dağılımı tarafından belirlenen reaksiyon sürelerinde kesikli reaktörler gibi davranır.

$$w_i^N = w_i^{N-1} + \int_0^\infty f^N(t) \int_0^\infty r_i^N(w_i, \rho, T) dt' dt \quad (2)$$

Burada; N reaktöründeki w_i^N 'inci bileşenin kütle oranı; önceki reaktöründekiyle w_i^{N-1} aynıdır; $w_i^N(w_i, \rho, T)$: birim hacim başına N'inci tanktaki w_i 'inci bileşenin kütleli üretim oranı, (g/cm^3s) (w_i, ρ ve T geçerli olan ve etkileyen kütle, yoğunluk ve sıcaklıklardır); t: zaman (s) ve $f^N(t)dt$, t + Δt aralığında kalma süresine sahip reaktör boyunca kütle akışının kesridir.

Zweitering, kalış süresi dağılımıyla tutarlı olarak mümkün olan en büyük sıvı etkileşimi ile birlikte maksimum karışım terimini kullanmıştır (2). İdeal bir karıştırmalı reaktörde, her bir akışkan elemanın diğer herhangi bir eleman ile karışma olasılığı eşittir. Maksimum karışım reaktöründeki dönüşümün aşağıdaki diferansiyel denklemin çözümüyle tahmin edilebileceğini belirlemiştir:

$$\frac{dw_i^N}{dh} = \frac{r_i^N}{\rho}(w_i, \rho, T) + (w_i^{N-1} - w_i^N) \frac{f^N(-h)}{\int_{-h}^\infty f^N(t)dt} \quad (3)$$

Alıkonma süresi dağılım fonksiyonunun şekline bağlı olarak h fonksiyonu sıfıra, pozitif bir sabite veya sonsuza eşit olabilir. t^{-n} kadar azalan kalma süresi frekansı için sıfır değeri elde edilir. Kalma süresi frekans fonksiyonu büyük t sıfıra yaklaştığında pozitif bir sabit elde edilir. Kalma süresi frekans fonksiyonu sonlu t adım adım sıfıra yaklaştığında sonsuz değer elde edilir.

5.4. Akışkan Kayma Gerilimi

Akışkan kayma gerilimi, bir akışkanın (sıvı veya gaz) farklı hızlardaki katmanları arasında oluşan gerilimi ifade eder. Bu, bir akışkanın akışı sırasında komşu katmanların birbirine göre farklı hızlarla hareket etmesi durumunda ortaya çıkar. Akışkan içindeki bu hız farklılığı, iç sürtünme (viskozite) nedeniyle kayma gerilimine yol açar (8).

Akışkan içindeki bir noktada, kayma gerilimi, birim alan başına uygulanan kuvvet miktarıdır:

$$\tau = \mu \frac{du}{dy} \quad (4)$$

Burada; τ : kayma gerilimi (Pa), μ : akışkanın dinamik viskozitesi ($Pa \cdot s$) ve $\frac{du}{dy}$: hız gradyanı, yani akışkanın hızının mesafe ile değişimidir. Kayma gerilimi, özellikle akışkanların akış rejimlerini (laminer veya türbülans) ve akışkanların yüzeylere etkilerini analiz etmek için önemli bir kavramdır. Su ve atık su uygulamalarında, pıhtılaşma işleminde hassas flok parçacıklarının kopmasının önlenmesi gerekliliği nedeniyle, karışık akışkanlardaki kesme kuvvetlerinin önemli olduğu düşünülmektedir. Kesme, hız gradyanı ile ilişkilidir:

$$\tau = \mu' G \quad (5)$$

Burada; μ' : akışkan dinamik viskozitesi ($kg \cdot s/m^2$) ve G: hız eğimidir (m/s). Camp, flokülasyon havuzlarının aşağıdaki formüle göre flokülasyon havuzlarındaki hız gradyanının kontrol edilmesi esasına göre tasarlanmasını önermektedir:

$$\bar{G} = \sqrt{\frac{W}{\mu'}} \quad (6)$$

Burada; W: birim hacimdeki sıvıdaki güç kaybı hızıdır.

Karıştırma havuzları ve borular için:

$$W = \frac{\rho h_f}{t} \quad (7)$$

Burada; ρ sıvının birim ağırlığı (kg/m^3); h_f yük kaybı (m) ve t: alıkonma süresidir (s).

Dağınık hava karıştırma sistemleri için:

$$W^* = \frac{62.4 Q_a}{V} \times \frac{34H}{\frac{11}{2} + 34} \quad (8)$$

Burada; Q_a : hava debisi (m^3/s); V: sıvının hacmi (m^3) ve H: difüzörlerin derinliğidir (m).

Karıştırıcının kanatların dönmesi durumunda Camp denklemi (9) türetmiştir:

$$W^* = \frac{239 C_D (1 - k)^3 N^3}{V} \sum A r_b^3 \quad (9)$$

Burada; C_D : kanatların sürüklenme katsayısı; k: bıçak hızına göre su hızı (0,24–0,32); N: kanatların devir cinsinden dönme hızı (s); A: belirli bir kanadın alanı (cm^2) ve r_b : belirli bir kanadın ağırlık merkezine olan mesafesidir (cm).

5.5. Karıştırma İşlemleri

Karıştırma boru, kanalda veya reaktörde gerçekleşebilir. Boru ve kanalda karışımın amacı bir maddeyi diğerinin içinde sürekli karıştırmaktır. Kimyasal maddelerin bir sıvıda hızlı karıştırılması çeşitli şekillerde yapılabilir (10):

1. Açık kanallarda hidrolik sıçrama
2. Venturi kanallar
3. Borular
4. Pompalama
5. Statik karıştırıcılar
6. Mekanik karıştırıcılar

Bunlardan ilk dördünde karışım türbülans ile sağlanır. Statik karıştırıcılarda türbülans enerji dağılımı ile sağlanır. Mekanik karıştırıcılarda ise türbülans dönen bir çarkla enerji verilmesi sağlanır. Hidrolik sıçrama, açık kanallarda suyun akış rejiminin ani bir değişime uğradığı durumlarda oluşur. Genellikle, akımın yüksek hızlı rejimden düşük hızlı rejime geçtiği noktalarda meydana gelir. Bu olay, karışımı sağlamak ve enerji dönüşümünü sağlamak amacıyla su/atıksu arıtma, sulama sistemleri ve enerji yapılarında kullanılır.

Venturi kanallar, sıvı akışının hızını artırarak basıncını düşüren ve bu etkiyi karıştırma, oksijen transferi veya ölçüm amaçları için kullanan yapı elemanlarıdır. Bu kanallar, akışkan dinamiği

prensiplerine dayanır ve atıksu arıtma, su dağıtım sistemleri ve endüstriyel uygulamalarda kullanılır. Venturi etkisi, bir akışkanın daralan bir kesitten geçerken hızının artması ve basıncının düşmesi prensibine dayanır. Bu etki, Bernoulli prensibine göre açıklanır. Daralan bölgeden sonra genişleyen bir kesit yer alır ve akış burada normal hızına döner.

Borularda karıştırma, sıvı akışkanların içinde çözünmüş maddelerin, kimyasal maddelerin veya farklı fazların homojen bir şekilde dağılmasını sağlamak amacıyla kullanılan bir yöntemdir. Boru içinde akışkanın hareketi sırasında türbülans, basınç değişiklikleri ve özel karıştırma ekipmanları kullanılarak etkili bir karışım sağlanır. Yüksek Reynold sayısına sahip akışlarda türbülans meydana gelir. Türbülans, sıvı içindeki maddelerin dağılmasını ve karışmasını kolaylaştırır. Laminer rejimde karışım zayıf olabilir, ancak karıştırıcı elemanlar (statik karıştırıcılar) kullanılarak homojenlik artırılabilir. Basınç değişimleri sonucu borularda daralma, genişleme veya virajlar, akışın hızını ve basıncını değiştirerek karışımı destekler.

Pompalama ile karıştırma, sıvıların homojen bir şekilde karıştırılması veya çökelmeyi önlemek için bir pompa kullanılarak gerçekleştirilen bir yöntemdir. Bu yöntemde, pompa sıvıyı bir noktadan alarak geri döndürür veya sıvıya belirli bir hız ve türbülans kazandırır. Pompalama, endüstriyel, tarımsal ve atıksu arıtma uygulamalarında yaygın olarak kullanılır.

Statik karıştırıcılar, akışkan karıştırma işlemlerinde kullanılan ve hareketli parça içermeyen karıştırma elemanlarıdır. Bu tür karıştırıcılar, özellikle atıksu arıtma tesislerinde, kimyasal reaksiyonların optimize edilmesinde, su arıtma ve kimyasal proses endüstrilerinde yaygın olarak kullanılır. Statik karıştırıcılar, akışkanların türbülanslı hareketini ve karışım verimliliğini artırmak amacıyla tasarlanmış sabit yapısal elemanlar içerir.

Statik karıştırıcılar için kullanılan enerji miktarı:

$$P = \gamma Qh \quad (10)$$

Burada; γ : suyun özgül ağırlığı (kN/m^3); Q : debi (m^3/s) ve h : yük kaybıdır (m).

Statik karıştırıcılar, akışkanların yönünü değiştirerek ve akış hattı boyunca türbülans oluşturarak karışımı sağlar. Akışkan, karıştırıcı elemanlarının arasından geçerken bu elemanlar akışa çeşitli yönlerde kuvvetler uygular ve aşağıdaki etkileri yaratır (10):

1. Akış Yönlendirme ve Bölünme: Akışkan, statik karıştırıcının içinde bulunan yapısal elemanlar tarafından belirli bir yönde bölünür ve yeniden birleştirilir. Bu işlem, akışkanın homojen bir şekilde karışmasını sağlar.

2. Yüzey Artışı ve Akışkanın Bükülmesi: Karıştırıcı elemanları, akışkanın yüzey alanını artırarak moleküllerin daha fazla temas etmesini sağlar. Akışkanın bükülmesi ile hız profili değişir ve bu da karışımın daha etkili olmasına yol açar.

3. Türbülans ve Girdaplar Oluşturma: Karıştırıcı elemanları, akışkanın enerjisini kullanarak girdap ve türbülans oluştururlar. Bu girdaplar akışın enerjisini karışımı artırmak için kullanır ve kimyasal tepkimelerin hızlanmasını sağlar.

Atıksu arıtma tesislerinde statik karıştırıcıların kullanımı, genellikle kimyasal madde karışımların veya koagülantların karıştırılmasında, oksidasyon reaksiyonlarının hızlandırılmasında ve çamur veya çamur-su karışımlarının homojen hale getirilmesinde yaygındır. Ayrıca, aşağıdaki uygulama alanlarında da kullanılmaktadır (12):

1. Kimyasal Dozlama: Atıksu arıtma sistemlerinde, kimyasal maddelerin (örneğin pıhtılaştırıcılar, koagülantlar, pH düzenleyiciler vb.) akışkana homojen bir şekilde karışmasını sağlar.
2. Gaz-Sıvı Karışımları: Statik karıştırıcılar, gazların sıvılar ile karıştırılması ve gazın sıvı içinde çözündürülmesi gibi işlemlerde kullanılır (örneğin ozonlama veya hava ile oksijen karışımları vb.).
3. Viskoz ve Yüksek Yoğunluklu Karışımlar: Yüksek viskoziteye sahip çamur veya katı-sıvı karışımların homojen hale getirilmesinde etkili çözümler sunar.
4. Biyolojik ve Kimyasal Arıtma Prosesleri: Mikroorganizmaların homojen bir şekilde karışmasını sağlamak, oksijen transferini artırmak ve biyolojik işlemlerde verimliliği artırmak amacıyla kullanılır.

Farklı karışım ihtiyaçlarına göre çeşitli statik karıştırıcı türleri mevcuttur. Bu türler, akışkanın özelliklerine, viskozitesine ve karışımın gerekliliklerine bağlı olarak seçilir:

1. Helisel Statik Karıştırıcılar: Helisel (sarmal) yapıları ile akışkanın hem bölünmesini hem de bükülmesini sağlar. Düşük ve orta viskoz akışkanlar için uygundur.
2. Bıçak Tipi Karıştırıcılar: Keskin bıçak benzeri elemanlar içerir ve akışkanı yönlendirerek karıştırma sağlar. Yüksek viskoz akışkanlar için uygundur.
3. Disk ve Segment Karıştırıcılar: Disk şeklindeki elemanlarla akışkanı bölerek karışımı sağlar ve türbülans etkisini artırır.

Basınçlı hava ile karıştırmada, karıştırma tanklarına, havalandırmalı kanallarına, flokülasyon tanklarına tankın dibinden hava verilerek karıştırma sağlanır. Atıksuların basınçlı hava ile karıştırılması, genellikle endüstriyel ve evsel atıksu arıtma tesislerinde kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntem, atıksu arıtma süreçlerinde oksijen transferini artırmak, biyolojik arıtmayı desteklemek ve çöktürme sorunlarını önlemek amacıyla tercih edilir. Karıştırma tanklarına hava verildiğinde hava kabarcıklarını yükselten enerji hesabı:

$$P = p_q V_q \ln \frac{p_c}{p_a} \quad (11)$$

Burada; P: güç; p_q : referans basınç/sabit bir basınç değeri; V_q : hacim (veya debi, yani birim zamanda geçen hacim); p_c : çıkış basıncı ve p_a : giriş basıncıdır

$$P = K Q_a \ln \left(\frac{h + 10.33}{10.33} \right) \quad (12)$$

Burada; K: sabit (1.689); Q_a : atmosfer basıncında hava debisi (m^3/dak) ve h: deşarj noktasındaki hava basıncıdır (m).

5.6. Mekanik Karıştırma Ekipmanları

Çevre Mühendisliği uygulamalarında (12), mekanik karıştırma ekipmanları; pervaneler (vidalı tip), türbin (düz kanatlı, yüksek hızlı) ve pedal tipi (düz kanatlı, büyük boyutlu, düşük hızlı) oluşan gruplara ayrılabilen şafta monteli çarklardan oluşur. Kimyasal karıştırma işlemlerinde pervane ve türbin tipleri birbirinin yerine kullanılmaktadır. Kısmen batık türbin üniteleri de mekanik yüzey havalandırmada yaygındır. Kürekler en yaygın olarak kırılğan katıların işlendiği veya sıklıkla çamur gibi oldukça yüksek viskoziteli malzemelerin kullanıldığı uygulamalarda kullanılır.

5.6.1. Pervane Özellikleri

Karıştırıcı pervaneler, karıştırma işlemlerinde kullanılan ve tank içerisindeki akışkanları karıştırmak için tasarlanmış pervane veya çark tipleridir. Pervaneler, karışımın türüne ve istenen akış yönüne göre farklı şekil ve boyutlarda üretilir. Karıştırıcı pervane çeşitleri genellikle karışımın viskozitesi, karışacak malzemenin özellikleri ve akışkan dinamiği dikkate alınarak seçilir (12, 13).

5.6.2. Karıştırıcı pervane çeşitleri:

1. Pervane Tipi Karıştırıcılar: Pervaneler, tipik olarak üç veya dört kanatlı ve eğimli kanatlar şeklindedir. Eksenel akış (tank tabanına paralel) sağlar ve genellikle düşük viskoziteli sıvılar için tercih edilir. Yüksek hızlarda çalışır ve akışkanın yukarıdan aşağıya veya aşağıdan yukarıya doğru hareket etmesini sağlar. Su bazlı çözeltiler ve düşük viskoziteli sıvılar için uygulanmaktadır.

2. Rushton Türbini: Düz ve dik açılı kanatlara sahip, radyal akışlı bir türbindir. Yüksek türbülans oluşturur ve gaz-sıvı karışımları için idealdir. Gazların sıvılar içerisinde çözündürülmesi, gaz dağıtımı ve kimyasal reaksiyonların hızlandırılması gibi uygulamalarda kullanılır. Kimyasal reaktörler, biyoreaktörler, gaz dağılımı ve çözünme işlemlerinde uygulanmaktadır.

3. Disk Türbini: Düz kanatlı ve disk şeklinde tasarlanmış radyal akışlı bir karıştırıcıdır. Genellikle altı kanatlı olup radyal akış ve türbülans oluşturur. Katı-sıvı karışımlar ve çamur formundaki akışkanlar için kullanılır. Katıların süspansiyon haline getirilmesi, yoğun ve çamur karışımlar için uygulanmaktadır.

4. Eğimli Kanatlı Türbin: Kanatları eğimli olarak yerleştirilmiş bir türbin çeşididir. Hem eksenel hem de radyal akış bileşenleri oluşturur. Düşük ve orta viskoziteli sıvılarda daha iyi performans sağlar. Homojenizasyon, ısı transferi ve düşük yoğunluklu çözeltiler için uygulanmaktadır.

5. Hydrofoil Pervane: Düşük enerji tüketimli, yüksek verimli bir pervane tipidir. Eksenel akış oluşturur ve minimum kesme kuvveti yaratır, bu nedenle hassas maddelerin karışımında kullanılır. Gaz-sıvı ve sıvı-sıvı karışımlar, biyolojik hücre kültürleri, hassas karışımlar için kullanılmaktadır.

6. Helisel Şerit Karıştırıcı: Şerit şeklinde sarmal kanatlara sahip bir pervane türüdür. Yüksek viskoziteli akışkanlar ve yapışkan malzemeler için idealdir. Akışkanı yukarıdan aşağıya veya ters yönde hareket ettirir. Yoğun macunlar, polimer karışımları, yüksek viskoziteli sıvılar için uygulanmaktadır.

7. Çift Taraflı Karıştırıcı: İki katmanlı helisel bir yapıya sahiptir. Yüksek viskoziteye sahip karışımlar için uygundur. Akışkanın yatay ve dikey hareketini sağlar. Yoğun macunlar ve homojen olmayan karışımlar için kullanılmaktadır.

8. Çapa Tipi Karıştırıcı: Düşük hızda çalışır ve tankın tabanına yakın konumlandırılır. Yüksek viskoziteli ve yapışkan sıvıların karıştırılmasında kullanılır. Yüksek viskoziteli sıvılar, yapışkan çamurlar ve homojenizasyon işlemleri.

9. Türbin Tipi Karıştırıcılar: Farklı açılarda ve kanat yapılarında dizayn edilebilir. Radyal, eksenel veya karışık akış bileşenleri oluşturabilir.

Pervane tipi seçimi (14), tank boyutu, karışımın viskozitesi ve karışım sırasında istenen akış türüne göre belirlenir. Pervaneler eksenel tiptedir ve düşük viskoziteli sıvılarda tankın boyutu ve şekli açısından herhangi bir kısıtlama olmaksızın kullanılabilir. Toplam bıçak alanı genellikle geliştirilen veya öngörülen alanın disk alanına oranı olarak ifade edilir ve tipik değerler 0,45 ile 0,55 arasında

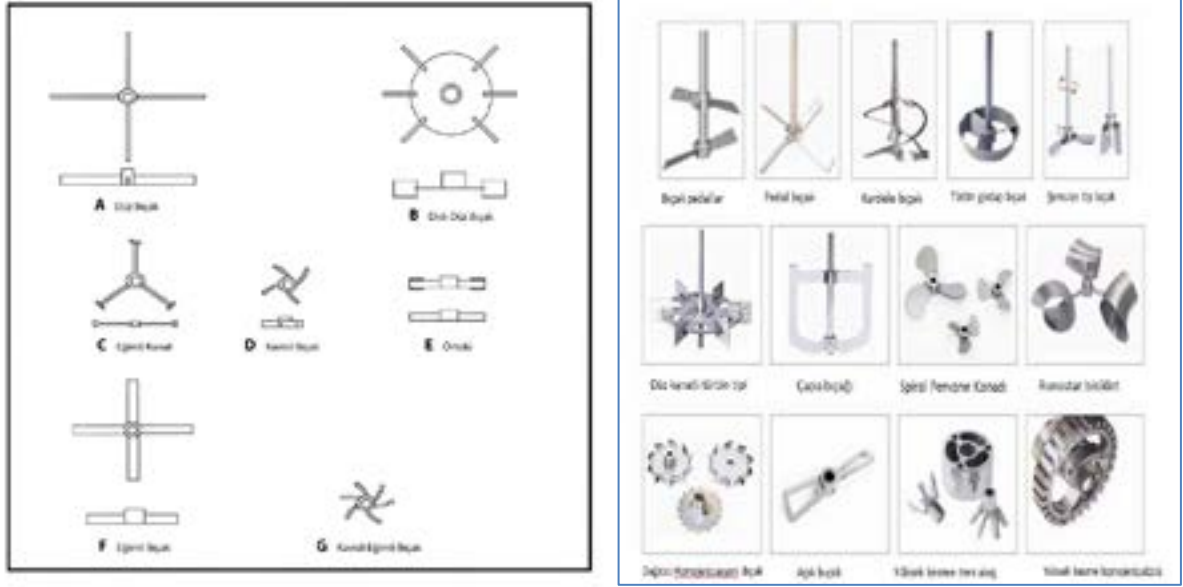
değişir. Bir türbin uzunluğu boyunca, dikey düzleme göre esas olarak sabit kanat açısına sahip, kanatları ya dikey olan ya da dikeyle 90°'den daha az bir açıya ayarlanmış pervane içermektedir. Bıçaklar kavisli veya düz olabilir. Bıçak sayısı büyük ölçüde değişir. Karıştırıcı türbinler, endüstriyel karıştırma işlemlerinde kullanılan ve sıvıların, gazların ya da katıların karışmasını sağlamak amacıyla tasarlanmış ekipmanlardır.

Karıştırıcı türbinler, tank veya reaktör içerisindeki akışı düzenleyerek homojen bir karışım elde edilmesini sağlar. Karıştırıcı türbin seçimi yapılırken aşağıdaki kriterler dikkate alınır:

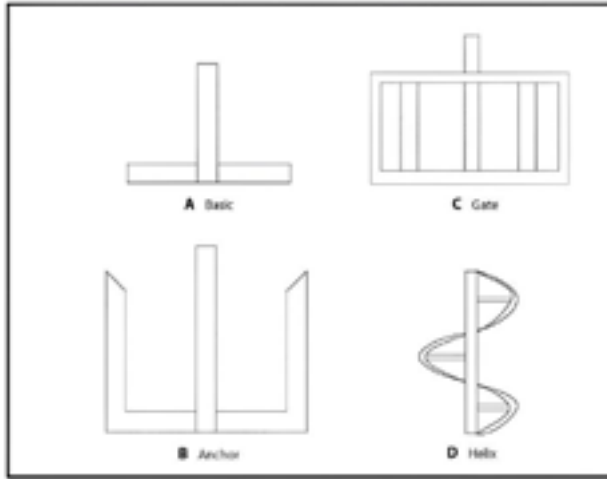
1. Karışacak malzemelerin viskozitesi
2. Tank veya reaktör boyutları
3. Karıştırma hızı ve karıştırma süresi
4. İstenen akış tipi (laminer, türbülans)
5. Enerji tüketimi ve karıştırma verimliliği

5.6.3. Karıştırıcı Türbinler, Akış Yönüne ve Türüne göre Sınıflandırılması (10)

1. **Eksenel Akışlı Türbinler:** Eksenel akışlı türbinler, akışkanın tank tabanına paralel olarak hareket etmesini sağlar. Bu tür türbinler, büyük hacimlerde homojen karışım elde etmek ve üstten alta doğru karıştırma yapmak için kullanılır.
2. **Pervane Tipi (Propeller):** Yüksek hızda çalışır ve genellikle düşük viskoziteli sıvılar için kullanılır.
3. **Pervaneli Karıştırıcı (Marine Propeller):** Su bazlı karışımlar ve düşük yoğunluklu karışımlar için uygundur.
4. **Radyal Akışlı Türbinler:** Radyal akışlı türbinler, akışkanın radyal (merkezden dışa doğru) hareket etmesini sağlar. Karıştırma sırasında daha çok türbülans oluşturur ve gaz-sıvı karışımları ya da katı-sıvı dispersiyonlar için idealdir.
5. **Rushton Türbini (Rushton Turbine):** Düz kanatlı bir radyal türbin türüdür. Yüksek türbülanslı karışımlar için kullanılır. Gazların sıvılar içinde çözündürülmesinde etkilidir.
6. **Diskli Türbin (Disc Turbine):** Radyal akış sağlar ve genellikle katı-sıvı karışımlar için kullanılır.
7. **Karışık Akışlı Türbinler:** Karışık akışlı türbinler, hem eksenel hem de radyal akış bileşenlerini içerir. Bu tür türbinler, karıştırma sırasında her iki akış türünü de sağlayarak daha iyi bir karışım elde edilmesini mümkün kılar.
 - a. **Eğik Kanatlı Pervane:** Kanatları eğimli bir şekilde tasarlanmış olup hem eksenel hem de radyal akış oluşturur.
 - b. **Hydrofoil Türbini:** Yüksek verimli, düşük enerji tüketimli karıştırma için kullanılır ve gaz-sıvı karışımlar için idealdir.
8. **Çapa Tipi Karıştırıcı Karıştırıcılar:** Tank yüzeyine yakın sıvıların homojen karışımını sağlamak için kullanılan karıştırıcılarıdır. Yüksek viskoziteli akışkanların karıştırılmasında etkilidirler.
9. **Sarmal Karıştırıcılar:** Yüksek viskoziteli ve yapışkan akışkanların karıştırılmasında kullanılır. Helisel yapıdaki kanatları, karışım sırasında daha fazla yüzey alanı sağlar ve daha iyi bir karışım elde edilmesini sağlar.



Şekil 1. Türbin Pervan Dizaynı.



Şekil 2. Pedal çark dizaynı

5.7. Mekanik Karıştırıcı Teorisi

Mekanik karıştırıcılar, su arıtma süreçlerinde kimyasal dağılımı ve reaksiyon verimini artırmak için vazgeçilmezdir. Doğru pervane tipi, hız, enerji ve akış karakteri seçilmezse ya eksik karışım ya da flokların bozulması gibi sorunlar oluşabilir. Mekanik karıştırmada temel parametreler:

Deşarj Hızı (V_d): Deşarj hızı, akışkanın pervane çıkışındaki hızını ifade eder. Genellikle pervane tarafından oluşturulan akışın itme kuvveti ve verimliliği ile ilişkilidir.

Akış Hızı (V): Pervane önündeki akışkanın hızı veya pervane içinden geçişi sırasında akışkanın hızı olarak tanımlanır. Bu hız, pervanenin performansını etkileyen en önemli parametrelerden biridir.

Pervane Geometrisi: Pervane kanatlarının (palalarının) uzunluğu, genişliği, kanatçık eğimi, büküm açısı ve çapı gibi fiziksel özelliklerdir. Pervane geometrisi, akışın deşarj hızı ve akış yönünü belirlemede önemli bir rol oynar.

Dönme Hızı (ω): Pervanenin birim zamanda yaptığı dönme sayısını ifade eder (genellikle rad/s veya RPM cinsinden). Pervanenin dönme hızı, akışkan üzerindeki etkisini ve akış hızını doğrudan etkiler.

Pervanelerle ilgili teorik ve ampirik ilişkiler, pervanenin akışkan üzerindeki etkisini modellemek ve performansını değerlendirmek için kullanılır. Bu ilişkiler arasında en yaygın olanlar Bernoulli denklemi, momentum teorisi ve itme kuvveti formülleridir (8,13).

1. Momentum Teorisi

Momentum teorisi, pervanenin akışkan üzerindeki etkisini ve oluşturduğu itme kuvvetini anlamak için kullanılır. Temel olarak, pervanenin akışkan üzerindeki kuvvet etkisinin, momentum değişimi üzerinden hesaplanabileceğini ifade eder.

Pervanenin oluşturduğu itme kuvveti (T) şu şekilde ifade edilebilir:

$$T = \dot{m}(V_d - V) \quad (13)$$

Burada; $\dot{m}$: kütle debisi (kg/s); V_d : deşarj hızı (pervane çıkışındaki hız, m/s) ve V : pervane önündeki akışkan hızıdır (m/s).

Momentum teorisi ile elde edilen bu ilişki, pervane geometrisine ve akışkan özelliklerine bağlı olarak farklı şekillerde genişletilebilir.

2. Pervane Verimliliği

Pervanenin verimliliği, itme kuvvetinin oluşturulması sırasında enerji kayıplarını dikkate alır ve genellikle şu şekilde ifade edilir:

$$\eta = \frac{TV}{P_{güç}} \quad (14)$$

Burada; T: pervane tarafından oluşturulan itme kuvveti (N); V: pervane önündeki akışkan hızı (m/s) ve $P_{güç}$: pervaneyi döndüren güçtür (W). Verimlilik, pervane geometrisi, akış hızı ve dönme hızı gibi parametreler ile doğrudan ilişkilidir.

3. Pervane İtme Katsayısı

Pervane itme kuvveti, çap (D) ve dönme hızı (n) ile ilişkilendirilen boyutsuz bir katsayı olarak ifade edilir. İtme katsayısı şu şekilde tanımlanır:

$$C_T = \frac{T}{\rho n^2 D^4} \quad (15)$$

Burada; T: itme kuvveti (N); ρ : akışkan yoğunluğu (kg/m³); n: pervanenin dönme hızı (1/s) ve D: pervane çapıdır (m).

Bu katsayı, itme kuvvetinin pervane geometrisi ve dönme hızı ile nasıl değiştiğini anlamak için kullanılır.

4. Pervane Güç Katsayısı

Pervane tarafından kullanılan veya üretilen güç, genellikle dönme hızı, çap ve yoğunluk ile ilişkilendirilir. Güç katsayısı şu şekilde ifade edilir:

$$C_P = \frac{P}{\rho n^3 D^5} \quad (16)$$

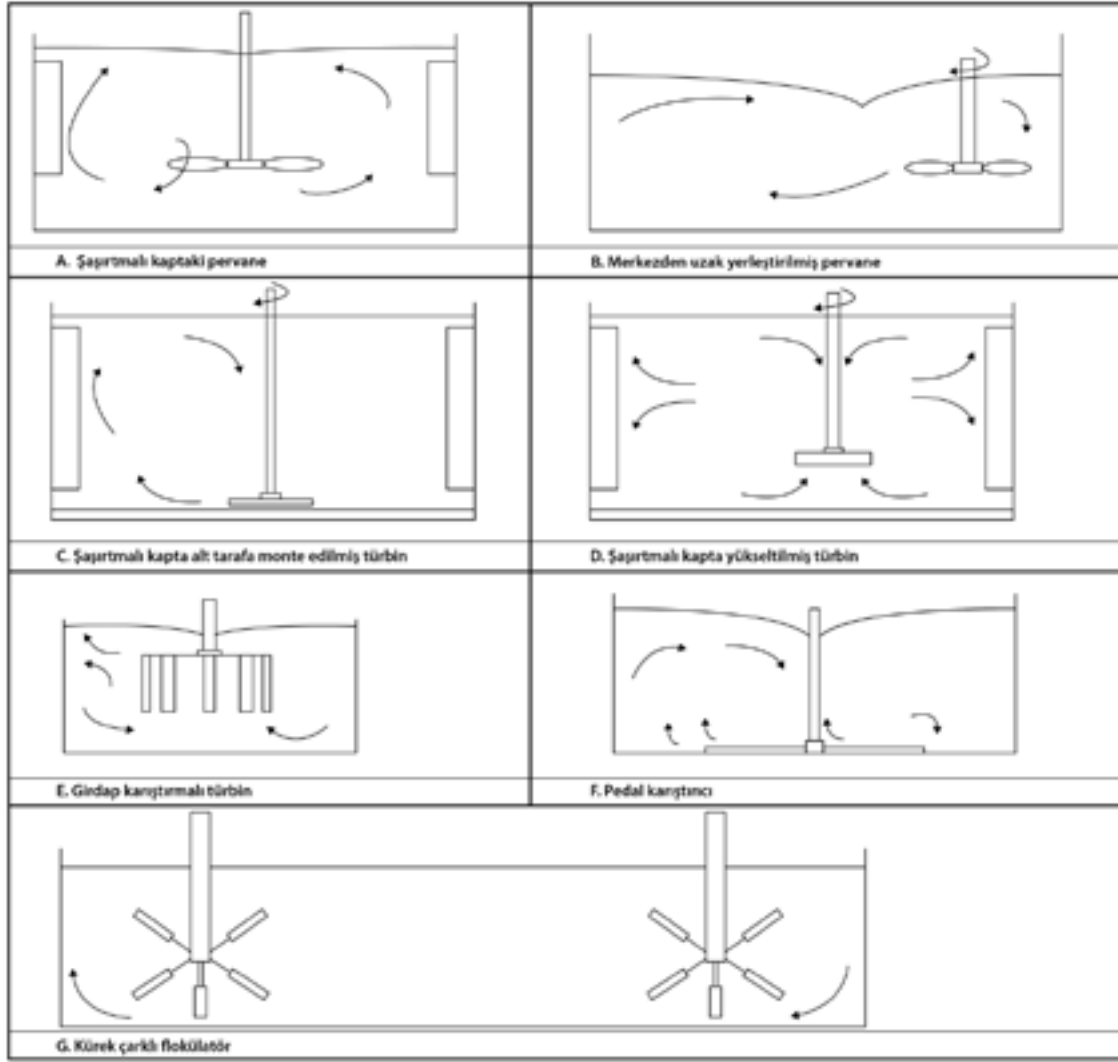
Burada; P: pervane gücüdür (W).

5.8. Karıştırıcılarda Girdap ve Girdabın Önlenmesi

Tankın çapraz bölgelerinde aynı eksen üzerinde yatay olan karıştırıcılar için akış genellikle açısız olarak dairesel ve yavaş şekilde hareket eder, radyal akışta ise akım tankın çeperleri boyunca ve hareket yukarı aşağı doğru gerçekleşir. Dönme hareketi karıştırmaya çok fazla bir katkı sağlamaz. Akış duvarlara çarptığında ve yukarı aşağı yön değiştirdiğinde çarklar dönecek ve açısız ve radyal olarak hareket oluşacaktır. Karıştırıcılarda bu dönüş işlemine “dönme hızı” denilmektedir. Bu oran kap içerisindeki tüm parçacıkların uygun zaman sürecinde arıtmak için büyük olmalıdır. Pervaneler akışkan radyal şekilde çeperlere doğru hareketiyle akışkan yukarı aşağı yön değiştirir. Akışkan pervane/bıçaklara geri döner. Sağ tarafta ise girdaplı hareket gösterilmektedir. Açısız hız arttırıldığında akışkandaki kütle tankın duvarlarına doğru hareket eder ve merkezkaç kuvveti artar. Bu da girdap/vortex/burgaç oluşumuna neden olur. Özellikle az yoğun sıvı yüzeyinde oluşan merkezkaç kuvveti etkisiyle oluşur ve akışkan hızı ile karıştırıcı arasındaki hız farkını azaltır. Pervaneler sıvı kütleyi savurur ve mutlaka giderilmelidir. Girdap oluşumu akışkan hızı ile pervane hızı arasında bir fark yaratır, karıştırma etkinliği azalır. Girdap akışının önlenmesi için küçük tanklarda tankın merkezi dışına yerleştirilir, büyük tanklarda karıştırıcı tankın yan tarafına yerleştirilir ve dikey/merkezi karıştırıcılı olan tankların çevresel iç yüzeyinde dikey engeller (dalgakıran) koyulabilir.

5.9. Karıştırıcı Tanklarda Güç Gereksinimi

Karıştırıcı tanklarda güç gereksinimine etki eden kuvvetler, karıştırıcının türüne, sıvının özelliklerine ve tankın tasarımına bağlı olarak farklılık gösterir. Bu kuvvetler, sıvının hareketini sağlamak ve belirli bir işlem amacını gerçekleştirmek için karıştırıcı tarafından üretilen mekanik enerjiyi belirler.



Şekil 3. Karıştırıcıda girdap ve girdabın önlenmesi (8).

5.9.1. Karıştırıcı Tanklarda Güç Gereksinimine Etki Eden Kuvvetler

Sıvı Dinamiği ile İlgili Kuvvetler:

Viskoziteye Bağlı Sürtünme Kuvvetleri: Yüksek viskoziteli sıvılarda, sıvı tabakaları arasındaki iç sürtünme daha fazladır ve karıştırıcı daha fazla güç harcar. Bu kuvvetler, özellikle laminar akış rejiminde önemlidir.

Eylemsizlik Kuvvetleri: Sıvının hızlanması ve türbülanslı rejimlerde hareketi sırasında ortaya çıkar. Bu kuvvetler, genellikle türbülanslı akışlarda güç tüketimini belirler.

Yerçekimi Kuvvetleri (Boyutsuz Froude Sayısı): Sıvı karıştırılırken oluşturulan vorteksler ve yüzeydeki sıvı hareketi, yerçekimi kuvvetlerinden etkilenir. Düşük Froude sayıları genellikle daha az güç gerektirir.

Karıştırıcı Türü ve Geometrisi ile İlgili Kuvvetler:

Kanat veya Pervane İtme Kuvveti: Karıştırıcı kanatlarının sıvıya uyguladığı itme kuvveti, sıvıyı hareket ettirmek için gerekli olan temel güç gereksinimini belirler.

Santrifüj Kuvveti: Pervanelerin dönmesi sırasında sıvı dışa doğru savrulur, bu da özellikle yüksek hızlı karıştırıcılarda güç ihtiyacını artırır.

Direnç Kuvvetleri: Karıştırıcı kanatlarının sıvıya karşı hareket ederken karşılaştığı direnç, güç tüketimine doğrudan etki eder.

Tank ve Akış Şartlarından Kaynaklanan Kuvvetler:

Tank Duvarına ve Dip Yüzeyine Etki Eden Sürtünme Kuvvetleri: Sıvının tank yüzeylerine temas ettiği bölgelerde oluşan sürtünme, güç gereksinimini artırabilir.

Katı Parçacıklar ve Süspansiyon Kuvvetleri: Eğer tankta katı partiküller süspansiyon halinde tutuluyorsa, partikülleri asılı tutmak için ilave güç gereklidir.

Baffle Kuvvetleri (Akış yönlendirici levha): Tank içinde kullanılan baffle'lar, sıvının dönme hareketini engelleyerek türbülans oluşturur. Bu, güç gereksinimini artırır ancak karışım homojenliğini sağlar.

Karıştırma Şartlarına Bağlı Kuvvetler:

Basınç Kuvvetleri: Tank basıncı ve sıvının buharlaşma veya yoğunlaşma özellikleri, karıştırıcının çalışma performansını etkileyebilir.

Sıcaklık Farklarından Kaynaklanan Kuvvetler: Termal gradyanlar sıvının viskozitesini ve akışkan dinamiğini etkileyebilir, dolayısıyla güç gereksinimini de etkiler.

5.9.2. Boyutsuz Sayılar ve Kuvvetlerin Etkisi:

Reynolds Sayısı (N_{Re}): Akış rejimini (laminer veya türbülanslı) belirler.

$$\frac{nD_c^2\rho}{\mu} = N_{Re} = \text{Reynold sayısı} = \frac{\text{Atalet kuvveti}}{\text{Kesme kuvveti}} \quad (17)$$

Froude Sayısı (N_{Fr}): Yerçekimi kuvvetleri ile karıştırıcının itme kuvveti arasındaki ilişkiyi ifade eder.

$$\frac{n^2 D_c}{g} = N_{Fr} = \text{Froude sayısı} = \frac{\text{Atalet kuvveti}}{\text{Yerçekimi kuvveti}} \quad (18)$$

Güç sayısı (N_g): Karıştırıcının tasarımı ve kuvvet dengelerini içeren boyutsuz bir parametredir.

$$\frac{Pg_c}{n^3 D_c^5 \rho} = N_p = \text{Güç sayısı} = \frac{\text{Sürüklenme kuvveti}}{\text{Atalet kuvveti}} \quad (19)$$

Bu kuvvetlerin her biri, karıştırıcı tankın tasarımında ve güç gereksiniminin hesaplanmasında dikkate alınır.

5.10. Karıştırma Enerji Dağılımı

Birim hacime verilen enerji, karıştırmanın etkinliği için yaklaşık bir ölçümdür.

$$G = \sqrt{\frac{P}{\mu V}} \quad (20)$$

Burada; G: ortalama hız gradyanı (L/s); P: enerji gereksinimi (W); μ : dinamik viskozite (Ns/m²) ve V: reaktör hacmidir (m³).

Bu bağlantıda her iki taraf teorik hidrolik alıkonma süresi $t_d = V/Q$ ile çarpılırsa

$$Gt_d = \frac{1}{Q} \sqrt{\frac{PV}{\mu}} \quad (21)$$

Burada; t_d : alıkonma süresi (s) ve Q: debidir (m³/s).

Çeşitli karıştırma işlemleri için G değerleri Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Atıksu arıtma tesislerinde hız gradyanları ve alıkonma süreleri (9).

Temel İşlemler	Değer Aralığı	
	Alıkonma Süresi	G (s)
Hızlı karıştırma		
Atıksu arıtımında hızlı karıştırma temel işlemi	5-20 s	250-1500
Temaslı filtrasyon temel işlemde hızlı karıştırma	<1-5 s	1500-7500
Flokülasyon		
Atıksu arıtımında flokülasyon temel işlem	10-30 dak	20-80
Doğrudan filtrasyon temel işlemlerinde flokülasyon	2-10 dak	20-100
Temaslı filtrasyon temel işlemlerinde flokülasyon	2-5 dak	30-150

5.11. Pervane ve Türbin Karıştırıcılar

Karıştırma hızı ve türbülans ne kadar büyükse karıştırma da o kadar etkilidir. Laminer ve türbülans şartlar için aşağıdaki formüller kullanılır.

$$\text{Laminer akış için: } Re < 10 \rightarrow P = k\mu n^2 D^3 \quad (22)$$

$$\text{Türbülans akış için: } Re > 10000 \rightarrow P = k\rho n^3 D^5 \quad (23)$$

Burada; P: enerji gereksinimi (W); k: sabit (Tablo 2); μ : sıvının viskozitesi (Ns/m²); ρ : akışkanın kütle yoğunluğu (kg/m³); D: karıştırıcı pervane çapı (m) ve N: devir sayısıdır (dev/s).

$$\text{Reynold Sayısı} = Re = \frac{D^2 n \rho}{\mu} \quad (24)$$

Tablo 2. Karıştırıcıda Laminer ve Türbülans akımda k Değerleri (8, 9).

Karıştırıcı	Laminer akım	Türbülans akım
Gemici Pervane, kare aralıklı, 3 kanat	41.0	0.32
Gemici Pervane, 2,3 kanat	43.5	1.00
Türbin, 6 düz kanat	71.0	6.30
Türbin, 6 eğik kanat	70.0	4.80
Fan türbini, 6 kanat	70.0	1.65
Türbin, 6 okbaşı kanat	71.0	4.00
Düz pedal, 6 kanat	36.5	1.70
Yarı açık türbin, 2 eğik kanat	97.5	1.08
Yarı açık türbin (perdesiz-levhasız)	172.5	1.12

Pedallı karıştırıcılar genellikle yavaş dönerler. Fiziko-kimyasal temel işlemlerde atıksuya alüm, demir sülfat ve polielektrolit eklenirse pedallar flokleştirici olarak etkin olacaklardır. Flokülasyon yavaş hareket eden pedallarla ve hafif karıştırma ile hızlanır. Karıştırma hızlı olursa oluşan floklar parçalanır ve küçülür böylece çökelmeleri zorlaşır. Flokleşme 10-30 dakikada tamamlanır. 0.6-0.9 m/s pedal hızında flokları kırmadan yeterli türbülans sağlandığı bildirilmektedir. Pedallı sistemlerde enerji gereksinimi pedalların sürüklenme kuvveti ile ilişkilendirilir.

$$F_D = \frac{C_D A \rho v_p^2}{2} ; P = F_D v_p = \frac{C_D A \rho v_p^3}{2} \quad (25)$$

Burada; F_D : sürüklenme kuvveti (N); C_D : akışkana dik yönde hareket eden pedalın sürüklenme katsayısı; A : pedalların enine kesit alanı (m^2); ρ : akışkan kütle yoğunluğu (kg/m^3); v_p : pedalların akışkana kıyasla rölatif viskozitesi (m/s) (genellikle pedal ucu hızının 0.6-0.75 katı kabul edilir) ve P : enerji gereksinimidir (W).

5.12. Boyutsuz Sayılar

Pervanelerin etkili tasarımına yardımcı olmak için birkaç boyutsuz sayı mevcuttur. Boyutsuz sayılardan ilki, tanktaki akışı laminer, türbülanslı veya geçiş bölgesinde kullanılan pervane Reynold sayıdır ($Re-N_{Re}$). Pervane Reynold sayısı, borulardaki akış için Reynold sayısından türetilir.

$$Re = \frac{d v \rho}{\mu} \quad (26)$$

Burada; d : borunun iç çapı; v : akışkan hızı; ρ : sıvı yoğunluğu ve μ : sıvı viskozitesidir. Karıştırıcı Reynold sayısı, boru çapı yerine çark çapı D ve akışkan hızı yerine çark açısal hızı ND konularak elde edilebilir ve şu sonuç elde edilir:

$$N_{Re} = \frac{ND^2 \rho}{\mu} \quad (27)$$

Burada; N : çarkın dönüş hızı ve D : çark çapıdır. Pervaneleri karakterize etmek için yaygın olarak kullanılan bir diğer boyutsuz nicelik güç sayısıdır (N_p). Deneysel verilerle, bir pervanenin güç

tüketiminin, P , pervanenin dönüş hızının küpü, pervane çapının beşinci kuvveti ve sıvının yoğunluğu ile orantılı olduğu gösterilmiştir. Bu nedenle, aşağıdaki ilişki geçerlidir:

$$P = N_P N^3 D^5 \rho \quad (28)$$

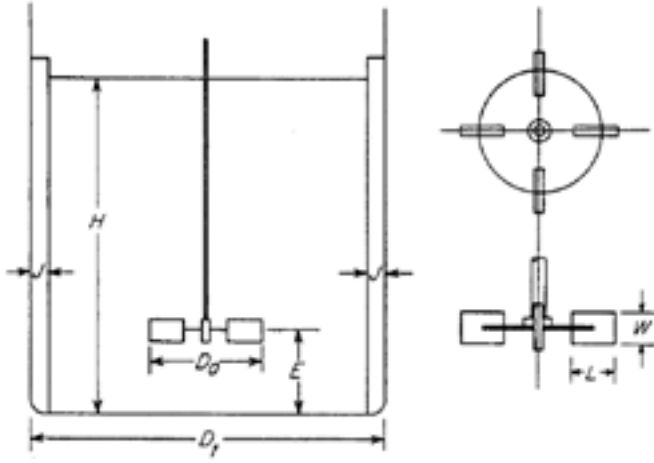
$$N_P = \frac{P}{N^3 D^5 \rho} \quad (29)$$

Karşılaşılan diğer iki boyutsuz sayı Froude sayısı, N_{Fr} ve pompalama sayısı, N_p 'dur . Froude:

$$N_{Fr} = \frac{N^2 D}{g} \quad (30)$$

Froude sayısı ölçeklendirme sırasında girdap hareketini incelemekte faydalıdır. Pompalama sayısı:

$$N_q = \frac{Q}{ND^3} \quad (31)$$



Şekil 4. Karıştırma Tankı ve Boyutları (8)

5.13. Boyut Analizi

Boyut analizi, fiziksel olayları ve denklemleri boyutlar (örneğin, uzunluk, zaman, kütle vb.) temelinde inceleyerek ilişkilendiren bir analiz yöntemidir. Bu yöntem, denklemlerin doğruluğunu kontrol etmek, fiziksel büyüklüklerin birbiriyle nasıl ilişkili olduğunu belirlemek ve bir olay için boyutsuz parametreler türetmek amacıyla kullanılır. Özellikle mühendislik, akışkanlar mekaniği ve ısı transferi gibi alanlarda yaygın olarak kullanılır.

Boyut Analizinin Temel İlkeleri

1. Boyutların Tutarlılığı: Her fiziksel denklemde, denklemin her iki tarafındaki terimlerin boyutları birbiriyle tutarlı olmalıdır. Örneğin, enerji denkleminde, hem enerji (J) hem de iş (J) aynı boyutlara sahiptir.

2. Boyutsuz Parametrelerin Elde Edilmesi: Boyut analizi, bir fiziksel sistemi temsil eden boyutsuz parametreler (örneğin Reynold sayısı, Prandtl sayısı vb.) oluşturmak için kullanılır. Bu sayede sistemin davranışını etkileyen temel değişkenler belirlenebilir.

3. Pi Teoremi (Buckingham Pi Teoremi): Bir sistemin denklemlerini oluşturmak için kullanılan en yaygın yöntemdir. Bu teoreme göre, bir sistemdeki bağımsız değişkenlerin sayısı n ve temel boyutların sayısı k ise, sistem $n - k$ adet boyutsuz gruptan oluşur. Bu gruplara "Pi sayıları" denir.

5.13.1. Boyut Analizinin Kullanım Alanları

- Denklemlerin boyutsal olarak doğrulanması
- Fiziksel büyüklükler arasında ilişki kurulması
- Modelleme ve simülasyon çalışmalarında ölçeklendirme yapma ve
- Boyutsuz parametreler yardımıyla farklı sistemlerin karşılaştırılmasıdır.

Boyut Analizi: Yükseklik h ve yerçekimi ivmesi g verilen bir cismin serbest düşme süresi t nedir? Bu bağımlı değişkenin (t) boyutsal analiz kullanılarak h ve g ile nasıl bir ilişki kurabileceğini gösterelim.

Adım 1: Değişkenlerin Boyutlarını Belirleme

- t (Zaman) : $[T]$

- h (Yükseklik) : $[L]$ (uzunluk boyutu)

- g (Yerçekimi ivmesi) : $[LT^{-2}]$ (uzunluk/zaman²)

Adım 2: Denklem Kurma ve Pi Sayılarının Belirlenmesi

Düşme süresi t , yükseklik h ve yerçekimi ivmesi g ile ilişkilidir. Bağımsız değişkenlerin (h ve g) sayısı 2'dir ve temel boyutlar (L , T) sayısı 2'dir. Bu nedenle, $n - k = 2 - 2 = 0$, yani sadece bir boyutsuz grup oluşturabiliriz.

Boyutsuz grup şu şekilde yazılabilir:

$$\Pi_1 = t \cdot g^a \cdot h^b$$

Burada a ve b katsayıları, boyutsal tutarlılığı sağlamak için bulunmalıdır.

Adım 3: Boyut Denklemini Kurma

$$[T] = \left[\frac{L}{T^2} \right]^a \cdot [L]^b$$

Bu denklemi açarak:

$$[T] = [L^a T^{-2a}] \cdot [L]^b; \quad [T] = [L^{a+b} \cdot T^{-2a}]$$

Boyutların her iki tarafta da eşit olması gerektiğinden:

Uzunluk (L) için: $a+b=0$

Zaman (T) için: $-2a=1$

Bu denklemlerden $a=-1/2$ ve $b=1/2$ bulunur.

Adım 4: Boyutsuz Denklemin Elde Edilmesi

$$\Pi_1 = t \cdot g^{-1/2} \cdot h^{1/2}$$

Bu, şu şekilde düzenlenebilir:

$$t = C \cdot \sqrt{\frac{h}{g}}$$

Burada C boyutsuz bir sabittir ve deneysel olarak belirlenebilir. Bu sonuç, serbest düşme hareketi için klasik fizik formülü ile aynıdır:

$$t = \sqrt{\frac{2h}{g}}$$

5.14. Karıştırıcı Tank Tasarımı

Atıksu karıştırma tankı dizaynı, su ve atık su arıtma tesislerinde, kimyasal madde dozu, çamur karıştırma veya çeşitli arıtma süreçleri için homojen bir karışım sağlamak amacıyla yapılır. Bu tür tankların tasarımı, karışım verimliliğini ve süreç kontrolünü optimize etmek için dikkatli bir şekilde planlanmalıdır. Dizayn aşamasında dikkate alınacak başlıca faktörler; karışım süresi, karıştırma hızı, tank geometrisi ve karıştırıcı tipinin seçimi gibi teknik parametreleri içerir.

Karıştırıcı gücüne ilişkin genel boyutsuz denklem, ilk araştırmacılar tarafından boyut analizi kullanılarak elde edilmiştir. Diğer akışkan hareketi kavramlarına uygun olarak, pervane gücünün pervanenin ve tankın geometrisine, akışkanın özelliklerine (viskozite ve yoğunluk), pervanenin dönüş hızına ve yerçekimi kuvvetine bağlıdır. Buckingham pi teoremi değişkenlerin ilişkisi için aşağıdaki genel boyutsuz denklemi verir:

$$f\left(\frac{D^2 N \rho}{\mu}, \frac{DN^2}{g}, \frac{Pg_c}{\rho N^3 D^5}, \frac{D}{T}, \frac{D}{Z}, \frac{D}{C}, \frac{D}{p}, \frac{D}{W}, \frac{D}{l}, \frac{n_2}{n_1}\right) = 0 \quad (32)$$

Burada; D: pervane çapı (m); T: tank çapı (m); Z: sıvı derinliği (m); C: pervanenin tank tabanından açıklığı (m); W: bıçak genişliği (m); p: kanatların eğimi; n: bıçak sayısı; l: bıçak uzunluğu (m); ρ : yoğunluk (kg/m^3); μ : viskozite ($\text{kg/s} \cdot \text{m}$); P: güç (kg m/s); N: pervanenin dönme hızı (devir/s); g: yerçekimi ivmesi (m/s^2) ve g_c : Newton yasası dönüşüm faktörüdür ($9,81 \text{ m/s}^2$).

Denklemdaki tüm bireysel grupların eşitliği farklı büyüklükteki sistemler arasında benzerliği sağlar. Çeşitli gruplamalar genellikle geometrik, kinematik ve dinamik faktörlere göre sınıflandırılır. Geometrik benzerlik göz önüne alındığında, karşılık gelen tüm kuvvetlerin oranları eşit olduğunda iki sistem dinamik olarak benzerdir. Kinematik benzerlik, karşılık gelen noktalardaki hız vektörlerinin aynı oranda olmasını ve benzer etki çizgileri boyunca yönlendirilmesini gerektirir. Bu iki benzerlik kriteri bir akışkan sistem içerisinde birbiriyle ilişkili olduğundan bir arada verilmiştir. Geometrik olarak benzer sistemler için:

$$f\left(\frac{D^2 N \rho}{\mu}, \frac{DN^2}{g}, \frac{Pg_c}{\rho N^3 D^5}\right) = 0 \quad (33)$$

$$f\left(\frac{\rho \mu L}{\mu}, \frac{\bar{\mu}^2}{L_g}, \frac{\Delta p}{\rho \bar{u}^2}\right) = 0 \quad (34)$$

Burada; $\bar{u}$: hız; L : karakteristik uzunluk ve Δp : basınç farkıdır. Eşitlik (33)'deki ilk grup Reynold sayısındır ve atalet kuvvetlerinin viskoz kuvvetlere oranını göstermektedir. Bu oran akışın laminar veya türbülans olduğunu belirlediğinden Reynold sayısı gücün ilişkilendirilmesinde kritik bir gruptur. Benzer sistemlerde Reynold sayısında uygun herhangi bir hız ve uzunluk kullanılabilir. Karıştırma için pervane çapı genellikle karakteristik uzunluk olarak kabul edilirken hız, dönme hızı x çap (ND) ile eşittir.

5.15. Katıların Süspansiyonu

Süspansiyonlar, bir katı fazın bir sıvı faz içinde askıda bulunduğu heterojen karışımlardır. Bu sistemlerde katı partiküller sıvı içerisinde dağılmış durumdadır, ancak zamanla çökmeye eğilimlidir. Süspansiyonun kararlılığı, partiküllerin sıvı içerisinde ne kadar süre askıda kalabildiği ile ilişkilidir. Bu nedenle, partiküllerin çökmesini önlemek için mekanik karıştırma veya viskozite artırıcı katkıları kullanılır. Süspansiyon sistemlerinin en temel özelliği heterojen olmalarıdır; yani, partiküller çözünmez ve karışım mikroskobik düzeyde homojen değildir. Dispers faz katılardan, sürekli faz ise sıvıdan oluşur. Partiküllerin boyutu, yoğunluğu ve şekli gibi fiziksel özellikler süspansiyonun davranışını büyük ölçüde etkiler. Küçük ve düşük yoğunluklu partiküller daha uzun süre askıda kalabilirken, büyük ve ağır partiküller daha hızlı çöker. Süspansiyonun viskozitesi, içeriğindeki katı madde miktarına ve partikül boyutuna bağlı olarak değişir. Düşük katı içerikli süspansiyonlar genellikle Newtonian davranış gösterirken, daha yoğun sistemlerde akış davranışı Newtonian olmayan özellikler sergileyebilir. Süspansiyonun çökme eğilimi, partikül ile sıvı arasındaki yoğunluk farkına ve sıvının viskozitesine bağlıdır. Stokes yasasına göre çökme hızı partikül çapının karesi ile doğru orantılıdır. Bu nedenle, süspansiyonun uzun süre stabil kalabilmesi için partikül boyutunun küçültülmesi, ortamın viskozitesinin artırılması veya karıştırma sistemleri ile mekanik süspansiyon sağlanması gerekebilir. Bu sistemlerin başarılı bir şekilde çalışması için süspansiyonun fiziksel ve kimyasal özelliklerinin dikkatle değerlendirilmesi ve uygun karıştırma ekipmanlarının seçilmesi gerekir.

5.16. Sürekli Akış Reaktörleri

Çevre Mühendisliği uygulamalarında karşılaşılan sürekli akışlı reaksiyon kapları genellikle flokülasyon ve pıhtılaşma havuzlarından ve çeşitli tiplerdeki aktif çamur ünitelerinden oluşur. Aktif çamur ve ilgili sistemlerde, eğer alıkonma süresi 24 saatten az ise, oksijenin ya dağınık hava ya da mekanik havalandırıcılar yoluyla verilmesi, tam karıştırmayı sağlamak için yeterlidir. Hız gradyanları, reaksiyon için parçacık temasını sağlamaya yeterli olmalı, ancak bunu engelleyecek kadar büyük olmamalıdır. Koagülant madde olarak demir veya alüminyum kullanılan su arıtma üniteleri için $\bar{G}$ 'nin tasarım değerleri 100 fps/ft (100 s^{-1}) ve Gt değerleri 10^4 ve 10^5 'e kadar çıkmıştır. Uçta yüksek hız gradyanlarını önlemek için kürek hızlarını düşük tutmaya ($0.15\text{--}0.30 \text{ ms}^{-1}$) dikkat edilmelidir. Atıksu arıtımında $\bar{G}$ ve $G-t$ değerleri aşağıda tutulmalıdır.

1. Tasarım Kriterlerinin Belirlenmesi

Atıksu karıştırma tankı tasarımına başlamadan önce, sistemin hedeflerini ve çalışma koşullarını anlamak önemlidir:

- Karışımın Amacı: Homojenizasyon, kimyasal madde ekleme (örneğin, pH düzenleme, koagülant ekleme), flokülasyon veya oksijen transferi gibi amaçlar belirlenmelidir.
- Karıştırma Süresi: Homojen karışım için gerekli süre belirlenmelidir. Tipik olarak, hızlı karıştırma için 0.5-5 dakika arasında bir süre tercih edilir.

- c. Tankın Hacmi ve Boyutları: Karıştırılacak toplam atıksu hacmi ve tankın geometrisi (silindirik, dikdörtgen prizma, kare vb.) tasarım sürecinde belirleyici olur.
- d. Atıksu Özellikleri: Viskozite, yoğunluk, katı madde içeriği gibi fiziksel ve kimyasal özellikler göz önünde bulundurulmalıdır.
- e. Karıştırıcı Tipi ve Gücü: Yüzeysel karıştırıcılar, dalgıç karıştırıcılar veya mekanik karıştırıcılar arasından uygun tip seçilmelidir.

2. Tank Hacminin Hesaplanması

Karıştırma tankının hacmi, atıksuyun debisi ve karıştırma süresi göz önünde bulundurularak hesaplanır. Hacmi hesaplamak için şu formül kullanılabilir:

$$V = Q \times T$$

Burada; V: tank hacmi (m³); Q: atıksu debisi (m³/s) ve T: karıştırma süresidir (s).

3. Tank Geometrisinin Belirlenmesi

Tank geometrisi, karıştırma verimliliğini etkileyen önemli bir faktördür. Genellikle kullanılan geometriler:

- a. Dikdörtgen veya Kare Tanklar: Küçük hacimler için idealdir ve genellikle yerleşim alanlarına kolayca uyulanabilir.
- b. Silindirik Tanklar: Akış dinamikleri açısından daha verimlidir ve homojen karışım sağlar. Çoğunlukla büyük hacimli tanklarda tercih edilir.

Tank Boyutları: Tankın çapı (D), yüksekliği (H) ve genişliği (W) gibi boyutlar belirlenirken, genellikle aşağıdaki oranlar dikkate alınır:

Dikdörtgen tanklar için: Uzunluk/Genişlik ≈ 1.5 ila 2

Silindirik tanklar için: Yükseklik (H) ve çap (D) oranı genellikle $H/D = 1$ ila 2 arasında olur.

4. Karıştırıcı Seçimi ve Karıştırma Gücü Hesaplaması

Tankta uygun bir karışım elde edebilmek için kullanılacak karıştırıcının gücü ve tipi doğru bir şekilde seçilmelidir. Karıştırıcı gücünü hesaplamak için aşağıdaki formül kullanılabilir:

$$P = \frac{N_P \times \rho \times N^3 \times D^5}{1000}$$

Burada; P: karıştırıcı gücü (kW); N_P : karıştırıcı güç sayısı (karıştırıcı tipine bağlı olarak değişir); ρ : sıvının yoğunluğu (kg/m³); N: karıştırıcının dönme hızı (rps veya rpm cinsinden) ve D: karıştırıcının çapıdır (m).

Eğer yoğunluğu 1000 kg/m³ olan bir sıvı için 1.5 m çapında bir karıştırıcı seçilirse ve dönme hızı 100 rpm, güç sayısı ise 0.5 olarak alınırsa, karıştırma gücü aşağıdaki gibi hesaplanır:

$$P = \frac{0.5 \times 1000 \times \left(\frac{100}{60}\right)^3 \times 1.5^5}{100} \approx 3.96 \text{ kW}$$

5. Karıştırma Hızı ve Hız Gradyanı

Karışım verimliliği, karıştırıcının yarattığı karışım hızına bağlıdır. Hız gradyanı (kesme hızı) hesaplanarak optimal karışım sağlanabilir. Hız gradyanı G hesabı:

$$G = \sqrt{\frac{P}{\mu V}}$$

Burada; G: hız gradyanı (s^{-1}); P: karıştırma gücü (W); μ : sıvının dinamik viskozitesi ($Pa \cdot s$) ve V: tank hacmidir (m^3).

Eğer karıştırma gücü 4 kW, tank hacmi 12 m^3 ve dinamik viskozite 0.001 $Pa \cdot s$ ise, hız gradyanı:

$$G = \sqrt{\frac{4000}{0.001 \times 12}} \approx 577.35 s^{-1}$$

Hız gradyanı, atıksuyun karışım verimliliğini etkileyen bir parametredir ve genellikle 300-1000 s^{-1} arasında tutulur.

6. Akış Modelinin Belirlenmesi

Tank içindeki karıştırma prosesinin etkinliği, akışkanın akış rejimi ile doğrudan ilişkilidir. Akış rejimi, akışın laminar, geçiş ya da türbülanslı olup olmadığını belirler ve bu durum karıştırıcının tasarımını ve işletme koşullarını önemli ölçüde etkiler. Akış rejimini belirlemenin temel yolu, Reynolds sayısının (Re) hesaplanmasıdır.

Reynolds sayısı, akışkanın atalet kuvvetlerinin viskoz kuvvetlere oranını ifade eden boyutsuz bir parametredir ve aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$Re = \frac{\rho \times N \times D^2}{\mu}$$

Yoğunluğu 1000 kg/m^3 ve viskozitesi 0.001 $Pa \cdot s$ olan bir sıvı için 1.5 m çapında bir karıştırıcı kullanılıyorsa ve dönme hızı 100 rpm ise:

$$Re = \frac{1000 \times \left(\frac{100}{60}\right) \times 1.5^2}{0.001} \approx 1875000$$

Re sayısı 4000'den büyük olduğunda akış türbülanslı kabul edilir.

7. Karıştırıcı Tipi ve Yerleştirme

Son olarak, tankın içinde karıştırıcılar uygun şekilde yerleştirilmelidir. Kullanılan karıştırıcılar:

- Pervane Tipi Karıştırıcılar: Genellikle yüksek hız gerektiren uygulamalarda kullanılır.
- Dalgıç Tipi Karıştırıcılar: Atıksu tesislerinde daha yaygın olarak kullanılır ve tankın dibine yerleştirilir.
- Yüzeysel Karıştırıcılar: Sıvının yüzeyde homojen karışmasını sağlar.

Karıştırıcıların yerleştirilmesi, tankın merkezine veya yanlarına olabilir ve akışın yönünü dikkate alacak şekilde tasarlanmalıdır.

5.17. Ölçek Büyütme

Genel uygulama, tasarım parametrelerinin laboratuvar ölçekli deneylerde belirlenmesini ve daha sonra bu parametrelerin tam ölçekli uygulamalar için genelleştirilmesini içerir. Laboratuvar deneylerinden tasarım parametreleri seçilirken dikkatli olunmalıdır. Seçim deneyime, benzerliğe ve test doğruluğuna dayanmalıdır.

1. Geometrik benzerlik: Örnek olarak pervane çapı seçilerek tank çapı hesaplanabilir.
2. Kinematik benzerlik: Laminer ve türbülans akışlar uygun olmalıdır.
3. Dinamik benzerlik: İki sistem için birim hacmindeki sıvıya uygulanan gücün aynı olmasıdır. Birim hacme aktarılan güç aynı olmalıdır.
4. Tam Benzerlik: İlk 3 benzerlik koşulu sağlanmışsa, tam benzerlik elde edilmiştir.

Tank geometrisi, genel karıştırma verimliliğinin elde edilmesinde önemli bir rol oynar. Genel bir kural olarak, dairesel tanklar, uygun karışımın elde edilmesinde kare veya dikdörtgen tanklara göre daha verimlidir. Dairesel tanklar için genellikle tank çapına eşit bir sıvı derinliği kullanılır. 4000 L'den küçük tanklar için kompakt türbin karıştırıcıları en pratik olanıdır.

1.18. Karıştırma Tank Örnekleri

Örnek 1.

Altı kanatlı bir türbin, bölmeli bir kabın ortasına yerleştirilmiştir. Kabın çapı 2,0 m'dir. 61 cm çapındaki türbin, kabın tabanından 60 cm uzağa yerleştirilmiştir. Tank 2,0 m derinliğe kadar doldurulmuştur ve bir su arıtma tesisinde şapı ham suyla karıştırmaktadır. Su 25°C sıcaklıktadır ve türbin 100 rpm'de çalışmaktadır. Mikseri çalıştırmak için ne kadar beygir gücü gerekecektir?

Çözüm:

$$Re = \frac{\rho N D_a^2}{\mu}; \rho = 997 \text{ kg/m}^3; N = \frac{100(2\pi)}{60} = 10.47 \text{ rad/s}; D_a = 0.61 \text{ m}; \mu = 8.5(10^{-4}) \text{ kg/m.s}$$

$$Re = \frac{997(10.47)(0.61)^2}{8.5(10^{-4})} = 4.57(10^6) \text{ türbülans}$$

$$P = K_T N^3 D_a^5 \rho; \text{Tablodan } K_T = 0.025$$

$$P = 0.025(10.47)^3 (0.61)^5 (997) = 2416.15 \text{ N m/s} = \frac{2416.15}{746} = 3.24 \text{ hp}$$

Örnek 2.

Bir karıştırmalı tank 6 düz kanatlı türbin tipi karıştırıcı ile karıştırılmaktadır. Türbin çapı 6 ft, karıştırıcı taban dibinden 4 ft yükseklikte yerleştirilmiştir. Eğer sıcaklık 30 °C ve dakikada dönüş hızı 30 ise güç harcaması ne olacaktır? SI birim sisteminde hesaplamaları yapınız. (30 °C'de $\rho = 995,7 \text{ kg/m}^3$; $\mu = 84 \times 10^{-5} \text{ kg/m.s}$)

Çözüm:

$$D_t = 20 \text{ ft} \times 0,304 \text{ m/ft} = 6,08 \text{ m}; D_a = 6 \text{ ft} \times 0,304 \text{ m/ft} = 1,83; C = 4 \text{ ft} \times 0,304 \text{ m/ft} = 1,216 \text{ m}$$

$$n = 30 \text{ dev/dak} \times 1 \text{ dk/60s} = 0,5 \text{ dev/s}$$

$$N_{Re} = \frac{D^2 \cdot n \cdot \rho}{\mu} = \frac{(1,83 \text{ m})^2 \times (0,5 \text{ dev/s}) \times (995,7 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3})}{84 \times 10^{-5} \text{ kg/m.s}} = 1\,984\,821,268 > 10\,000 \text{ (turbülanslı)}$$

$$P_T = k_T \cdot \rho \cdot N^3 \cdot D^5$$

$$P_T = 6,3 \times (995,7 \text{ kg/m}^3) \times (0,5 \text{ s}^{-1})^3 \times (1,83 \text{ m})^5$$

$$P_T = 16,093 \text{ kg.m}^2/\text{s}^3$$

$$P_T = 16 \text{ kw} \quad (1 \text{ kw} = 1,375 \text{ BG})$$

$$P_T = 22 \text{ BG}$$

Örnek 3.

Debisi $0,232 \text{ m}^3/\text{s}$ olan bir su kaynağının arıtılması için önerilen arıtma prosesinin karıştırma kademesini mekanik karıştırıcı olarak boyutlandırınız. (Mekanik karıştırıcı için karıştırma odasında bekleme süresi $t = 30 \sim 60 \text{ s}$).

Çözüm:

$$Q_{\text{normal}} = 0,232 \text{ m}^3/\text{s} = 835,2 \text{ m}^3/\text{sa}$$

(Normal debinin %20 fazlası takkik debisi olarak kullanılır.)

$$Q_{\text{tahkik}} = 0,232 \text{ m}^3/\text{s} + 0,232 \times 0,20 = 0,2784 \text{ m}^3/\text{s} = 1002,24 \text{ m}^3/\text{sa}$$

Bekleme süresi $t_d = 50 \text{ s}$ seçelim

Hızlı karıştırma yapısı 2 kısım olarak boyutlandırılır.

Normal debi için;

$$\text{Gerekli hacim} \Rightarrow t = \frac{V}{Q} \quad 50 \text{ s} = \frac{V}{0,232 \text{ m}^3/\text{s}}; \quad V = 11,6 \text{ m}^3$$

$$V_{1,2} = 11,6 \text{ m}^3 / 2 = 5,8 \text{ m}^3 \text{ her bir havuz hacmi};$$

$$(2 \times 2) \text{ m}^2 \text{ 'lik kare havuz seçersek; } h = \frac{V}{A}$$

$$t = \frac{5,8 \text{ m}^3}{4 \text{ m}^2} = 1,45 \text{ m} \cong 1,5 \text{ m derinlik}$$

$$V_{1,2} = 2 \times 2 \times 1,5 = 6 \text{ m}^3$$

$$V_T = 2 \times 6 = 12 \text{ m}^3$$

Tahkik debisi için;

$$V_T = 0,2784 \text{ m}^3/\text{s} \times 50 \text{ s} = 13,92 \text{ m}^3 \text{ havuz hacmi}$$

$$V_1 = V_2 = 13,92 / 2 = 6,96 \text{ m}^3$$

Taban Alanı (2 x 2) = 4 m² seçilirse,

$$\text{Derinlik, } h = \frac{V}{A} = \frac{6,96 \text{ m}^3}{4 \text{ m}^2} = 1,74 \cong 1,8 \text{ m}$$

$$V_1 = V_2 = 2 \times 2 \times 1,8 = 7 \text{ m}^3$$

$$V_T = 2 \times 7,2 = 14,4 \text{ m}^3$$

Örnek 4.

Boyutları 6 x 3 x 3 m olan bir flokülasyon tankına 4 kollu bir palet karıştırıcı yatay olarak monte edilmiştir. Karıştırıcı her bir kolunda 2 m boyunda ve 0,4 m eninde paletler taşımakta ve 4 rpm bir hızla dönmektedir. Palet merkezi şafttan 1 m uzaklıktadır.

- Su sıcaklığı 10 °C ve paletin suya göre hız katsayısı 0,75 olduğuna göre flokülasyon tankındaki hız gradyanı G nedir?
- Flokülasyon tankında bu hızı sağlayacak güç ne olmalıdır? $C_D = 1,5$

10 °C ‘deki suyun dinamik viskozitesi = $\mu = 1,307 \times 10^{-3} \text{ kg/m.s}$; $\rho = 1000 \text{ kg/m}^3$

Çözüm:

$$a) \quad G = \sqrt{\frac{C_D \cdot \rho \cdot \Sigma A \cdot V_r^3}{2 \cdot V \cdot \mu}}$$

V_r = rölatif hız ; μ = dinamik viskozite ; ν = kinematik viskozite

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} = \frac{1,307 \times 10^{-3} \text{ kg/m.s}}{1000 \text{ kg/m}^3} = 1,307 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$G = \sqrt{\frac{C_D \cdot \rho \cdot \Sigma A \cdot V_r^3}{2 \cdot V \cdot \nu}} \quad \text{denklem bu şekli alır.}$$

$$\text{Palet yüzey alanı} = 2 \times 0,4 = 0,8 \text{ m}^2$$

$$\text{Toplam palet yüzey alanı} = 4 \times 0,8 = 3,2 \text{ m}^2$$

$$\text{Palet dönme hızı} \Rightarrow V_p = 2\pi r n \quad (n=\text{dönme hızı})$$

$$n = 4 \text{ rpm} = 4 \frac{\text{devir}}{\text{dak}} \cdot 1 \frac{\text{dak}}{60 \text{ s}} = 0,067 \text{ devir/s}$$

$$V_p = 2\pi \cdot 1 \text{ m} \cdot 0,067 \text{ dev/s} = 0,42 \text{ m/s}$$

$$V_r = V_p \cdot k \quad (k=0,75) \quad (V_r = \text{rölatif hız})$$

$$V_r = 0,42 \frac{\text{m}}{\text{s}} \times 0,75 = 0,32 \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

$$\Sigma A \cdot V_r^3 = (3,2 \text{ m}^2) \times (0,32 \text{ m/s})^3 = 0,1 \text{ m}^5/\text{s}^3$$

$$\text{Tank hacmi} \Rightarrow V = 6 \times 6 \times 3 = 54 \text{ m}^3$$

$$G = \sqrt{\frac{1,5 \times 0,1}{2 \times 54 \times 1,307 \times 10^{-6}}} = 33 \text{ s}^{-1}$$

$$b) P = G^2 \cdot V \cdot \mu$$

μ = dinamik viskozite; V = tank hacmi; G = hız gradyanı

$$P = (33)^2 \cdot (54) \cdot (1,307 \times 10^{-3})$$

$$P = 77 \text{ N.m/s} = 77 \text{ watt}$$

Örnek 5.

Hesap debisi 4550 l/dak olan bir kasabanın içme suyundaki bulanıklık yumaklaştırma sistemi ile giderilecektir. Hızlı karıştırma ayrı, yumaklaştırma ve çöktürme havuzları birleşik olarak düşünülerek sistemi boyutlandırınız.

Çözüm:

a) Hızlı karıştırma odasının boyutlandırılması

Seçilen karıştırıcı; türbin tipi karıştırıcı, bekleme süresi; 1,5 dk

$$\text{Hacim; } V = Q \cdot t = 4550 \frac{\text{L}}{\text{dk}} \times 10^{-3} \frac{\text{m}^3}{\text{L}} = 6,8 \text{ m}^3$$

$$\text{Derinlik; 1,5 m alınırsa, yüzey alanı } A = \frac{6,8 \text{ m}^3}{1,5 \text{ dk}} = 4,5 \text{ m}^2$$

$$\text{Boyutlar; } 2,15 \times 2,15 \times 2,15 = 6,9 \text{ m}^3 > 6,8 \text{ m}^3$$

b) Yumaklaştırma ve Çöktürme Havuzu Sisteminin Boyutlandırılması;

Şekildeki sisteme benzer şekilde bir sistem tasarlanabilir.

Yumaklaştırıcı;

Bekleme süresi 30 dak alınırsa, hacim;

$$V = 30 \times 4550 \times 10^{-3} = 136,5 \text{ m}^3$$

$$\text{Derinlik 3 m seçilirse, alan } 136,5 \text{ m}^3 / 3 = 45,5 \text{ m}^2$$

$$\text{Daire kesit seçilirse çapı= } 7,65 \text{ m (} A=46 \text{ m}^2 \text{)}$$

$$V = 46 \text{ m}^2 \times 3 = 138 \text{ m}^3 > 136,5 \text{ m}^3$$

Çöktürme Havuzu;

Bekleme süresi 4 saat alınırsa, hacim;

$$V = 4 \text{ sa} \times 60 \frac{\text{dk}}{\text{sa}} \times 4550 \frac{\text{L}}{\text{dk}} \times 10^{-3} \frac{\text{m}^3}{\text{L}} = 1092 \text{ m}^3$$

ortalama derinlik 3,7 m alalım

Yumaklaştırıcı ve çöktürme havuzunun toplam hacmi;

$$V_t = 1092 \text{ m}^3 \times 138 \text{ m}^3 = 1230 \text{ m}^3$$

$$\text{Birleşik sistemin yüzey alanı; } \frac{1230 \text{ m}^3}{3,7 \text{ m}} = 332,4 \text{ m}^2$$

Bu sisteminin dış çapı;

$$D = \sqrt{\frac{4 \cdot A}{\pi}} = \sqrt{\frac{4 \times 332,4 \text{ m}^2}{\pi}} \cong 20,6 \text{ m} \text{ olarak bulunur.}$$

Referanslar

1. Ardalı, Y. (2020). *Çevre mühendisliğinde temel işlemler I: Karıştırma*. <https://avys.omu.edu.tr>
2. Bates, P. L., Fondy, P. L., & Fenic, J. G. (1996). Impeller characteristics and power. In V. W. Uhl & J. B. Gray (Eds.), *Mixing: Theory and practice* (Vol. 1). Academic Press.
3. Brodkey, R. S. (1996). Fluid motion and mixing. In V. W. Uhl & J. B. Gray (Eds.), *Mixing: Theory and practice* (Vol. 1). Academic Press.
4. Çevre ve Orman Bakanlığı & Süleyman Demirel Üniversitesi. (2009). *Çevre görevlisi eğitimi ders notları: Su ve atıksu arıtımında ileri arıtma teknolojileri – arıtılmış atıksuların geri kullanımı*. Ankara.
5. Farrokhpay, S. (Ed.). (2021). *Water treatment plants: Technology and approaches* (e-book ed.). ARCLER Press. <https://www.arclerpress.com>
ISBN: 978-1-77407-854-9 (e-book), 978-1-77407-655-2 (print)
6. Harnby, N., Edwards, M. F., & Nienow, A. W. (Eds.). (1992). *Mixing in the process industries* (2nd ed.). Butterworth-Heinemann.
7. Ibrahim, S., Jasnin, S. N., Wong, S. D., & Baker, I. F. (2012). Zwietering's equation for the suspension of porous particles and the use of curved blade impellers. *International Journal of Chemical Engineering*. <https://doi.org/10.1155/2012/749760>
8. Kan, C. H., Huang, C. P., & Pan, J. R. (2002). Time requirement for rapid-mixing in coagulation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 203, 1–9.
9. Wang, L. K., Hung, Y.-T., & Shammass, N. K. (2005). *Physicochemical treatment processes* (Vol. 3). In *Handbook of environmental engineering*. Humana Press. https://doi.org/10.1007/698_2022_866
10. Reynolds, T. D., & Richards, P. A. (1982). *Unit operations and processes in environmental engineering*. Brooks/Cole Engineering Division.
11. Tatterson, G. B. (1994). *Scale-up and design of industrial mixing processes*. McGraw-Hill.
12. U.S. Environmental Protection Agency. (n.d.). *Technical support document for evaluation of thoroughly mixed biological treatment units*. <https://www3.epa.gov/airtoxics/nsps/socww/guidfn.pdf>
13. Ulbrecht, J. J., & Patterson, G. K. (1985). *Mixing of liquids by mechanical agitation*. Gordon and Breach.
14. U.S. Environmental Protection Agency. (1976). *Evaluation of flow equalization at a small wastewater treatment plant* (EPA600/2-76-181). Municipal Environmental Research Laboratory.

6. NÖTRALİZASYON

Nötralizasyon, su arıtımında suyun asidik veya bazik özelliklerinin dengelenmesi, yani pH seviyesinin istenen aralığa getirilmesi işlemidir. Özellikle endüstriyel atıksu arıtımında, suyun pH'ı genellikle nötr (pH 6-8) seviyesine ayarlanmaya çalışılır. Nötralizasyon işlemi, hem çevresel etkileri en aza indirmek hem de su arıtma tesislerinde kullanılan diğer işlemlerin verimliliğini artırmak amacıyla uygulanır (1).

Nötralizasyonun amacı aşağıda özetlenmiştir:

1. pH Dengesinin Sağlanması: Suyun çok asidik ($\text{pH} < 7$) veya çok bazik ($\text{pH} > 7$) olması, suyun ekosisteme salınması durumunda çevreye zarar verebilir. Ayrıca, asidik veya bazik sular arıtma ekipmanlarına zarar vererek tesisin ömrünü kısaltabilir.
2. Kimyasal Arıtma Verimliliği: Koagülasyon, flokülasyon ve biyolojik arıtma gibi diğer arıtma yöntemlerinin etkinliği genellikle belirli pH aralıklarında daha yüksektir. Bu nedenle nötralizasyon işlemi, bu süreçlerin verimini artırır.
3. Yasal Düzenlemelere Uyum: Çevre düzenlemeleri, suyun deşarj edilmeden önce belirli pH aralıklarında olmasını gerektirir. Bu nedenle nötralizasyon, atık suların yasal düzenlemelere uygun hale getirilmesinde önemli bir adımdır.

6.1. Nötralizasyon İşlemi

Nötralizasyon, atık su arıtımında ve atık stabilizasyonunda yaygın bir uygulamadır. Atıksuyun aşırı pH seviyelerinin su yaşamında zararlı etkilere, altyapının aşınmasını ve ardışık arıtma süreçlerinde verimsizliğe yol açabilmesini önlemek için uygulanan bir temel işlemdir. Metal çökeltme, pıhtılaşma, fosfor çökeltme ve su yumuşatma gibi birçok kimyasal arıtma prosesi pH'a bağlı olduğundan, bu proseslerin pH'ı, maksimum arıtma verimliliğini elde edecek şekilde ayarlanmalıdır. Nötralizasyon, hedef pH'a ve proses gereksinimlerine bağlı olarak suyun pH'ını bir asit veya baz ilavesiyle ayarlama işlemidir. Nötralizasyon işlemi, suyun pH'ını dengelemek için asidik veya bazik maddelerin eklenmesiyle gerçekleştirilir (2, 3):

1. Asidik Suların Nötralizasyonu: Asidik atıksuların pH'ı yükseltilerek nötr hale getirilir. Bunun için genellikle bazik kimyasallar kullanılır:

- a. Sodyum hidroksit (NaOH): Güçlü bir bazdır ve pH'ı hızla yükseltir.
- b. Kireç (Ca(OH)_2): Uygulama kolaylığı nedeniyle sık kullanılan bir maddedir. Kalsiyum hidroksit, pH'ı artırırken aynı zamanda çökelmeyi teşvik edebilir.
- c. Sodyum karbonat (Na_2CO_3): Karbonat kullanımı, pH'ı daha kontrollü bir şekilde yükseltir ve bazı metallerin çökmesine yardımcı olabilir.

2. Bazik Suların Nötralizasyonu: Bazik atıksuların pH'ı düşürülerek nötralize edilir. Yaygın olarak kullanılan asitler şunlardır:

- a. Sülfürik asit (H_2SO_4): Güçlü bir asittir ve bazik suların pH'ını hızla düşürür.
- b. Hidroklorik asit (HCl): Sülfürik aside benzer bir etkiye sahiptir, ancak bazı durumlarda daha tercih edilebilir.
- c. **Karbon dioksit (CO_2):** Karbondioksit, suda çözündüğünde zayıf bir asit olan karbonik asidi (H_2CO_3) oluşturur. CO_2 , pH'ı daha kontrollü bir şekilde düşürmek için kullanılır.

6.2. Temel Kavramlar

6.2.1. pH

pH; nötralizasyon temel işlemler için referans göstergesidir. Nötralizasyon temel işleminde birçok kimyasal işlem pH'a bağlıdır. pH, çözeltideki H^+ iyonu aktivitesinin negatif logaritmasıdır.

$$pH = -\log\{H^+\} \quad (1)$$

Suyun iyonik kuvveti çok yüksek değilse (0,01 M'den az), hidrojen iyonlarının aktivitesi, hidrojen iyonlarının molar konsantrasyonu ile değiştirilebilir. Çoğu pratik uygulamada pH ölçeği 1 ila 14 arasında değişir. Saf suda ya da yalnızca H^+ ve OH^- iyonlarının bulunduğu çok seyreltilmiş çözeltilerde, su genellikle ideal çözücü gibi kabul edilir. Bu durumda iyonların aktiviteleri, molar konsantrasyonlarına eşit kabul edilebilir. Bunun nedeni, iyonlar arası etkileşimlerin çok düşük olmasıdır. Bu koşullar altında, elektronötrallitenin gerektirdiği gibi $[H^+]$, $[OH^-]$ 'ye eşittir. $25^\circ C$ 'de suyun iyon çarpımı ($K_{su} = [H^+][OH^-]$) 10^{-14} 'tür. Nötralizasyon işlemi yalnızca pH'ı 7'ye getirmekle sınırlı değildir; söz konusu kimyasal prosese bağlı olarak pH'ın 7'den farklı bir değere ayarlanmasının gerekli olduğu proseslerde de kullanılır. Örneğin, biyolojik atık su arıtımı gibi bazı işlemler pH'ın nötre yakın olmasını gerektirirken, metal çöktürme gibi diğer işlemler pH'ın alkali aralığında olmasını gerektirir. pH'ın önemli bir rol oynadığı ve nötralizasyon yoluyla pH ayarlamasının gerekli olduğu önemli kimyasal arıtım proseslerinden bazıları, metal adsorpsiyonu ve biyosorpsiyon, kimyasal çökeltme, su yumuşatma, pıhtılaşma, suyun florlanması, hava sıyırma ve suyun oksidasyonudur (4).

6.2.2. Asitlik ve Alkalinite

Asitlik ise suyun bazıları ve alkalinite suyun asitleri nötralize etme kapasitesidir. Suyun pH değeri 7 olduğunda nötr, pH 7'nin altında olduğunda asidik ve pH 7'nin üzerinde olduğunda alkalidir. 6,5 ile 9,5 arasındaki pH değerlerine sahip sular güvenli içme suyu olarak adlandırılmıştır (5). Doğal sularda alkalilik ve asitliğin en önemli kaynağı karbonat sisteminden gelmektedir. Bununla birlikte, atık su endüstriyel kaynaklardan geliyorsa, OH^- veya H^+ sırasıyla alkalilik veya asitliğe katkıda bulunan önemli bir faktördür. Hem asitlik hem de bazlık, asit/baz eşdeğerleri cinsinden ifade edilir. pH'ı kontrol eden baskın iyonların $[H^+]$, $[OH^-]$, $[HCO_3^-]$ ve $[CO_3^{2-}]$ olduğu su ve atık sularda karşılaşılan alkalilik formları hidroksit, karbonat ve bikarbonattır. Bu üç alkalilik biçimi hep birlikte toplam alkaliniteyi oluşturur. Alkalinite ve asitlik titrasyonla belirlenir. pH'ı 8,3'ün üzerinde olan atık su örnekleri için titrasyon iki aşamada yapılır. İlk adımda pH 8,3'e düşürülür; ikinci aşamada pH yaklaşık 4,5'e düşürülür. Atık suyun pH'ı 8,3'ün altına düştüğünde tek titrasyon eğrisi yapılır. Atık suyun pH'ı 8,3'e ulaştığında atık sudaki karbonatın tamamı aşağıdaki reaksiyonla bikarbonata dönüşür;



Titrasyon ilerledikçe pH 4,5'a ulaştığında bikarbonat karbondioksit'e dönüşür. Karbondioksit ve su birlikte zayıf karbonik asit oluşturur:



Alkaliniteye yalnızca karbonat türleri (HCO_3^- , CO_3^{2-}) ve hidroksit iyonu (OH^-) neden olduğu varsayıldığında, alkalitenin üç formu pH değerine bağlı olarak tanımlanabilir. Suyun pH'ı 8,3'ün üzerinde olduğunda bu üç form bir arada bulunabilir. Genel bir kural olarak, pH 10'un altındaysa kostik alkalinite (OH^-) bulunmaz; pH 8,3'ün altındaysa karbonat alkalitesi (CO_3^{2-}) mevcut değildir.

Matematiksel olarak alkalilik, pH 10'dan 8,3'e ve daha sonra 4,5'e düşürmek için gereken asit hacmi dikkate alınarak ifade edilebilir. Başlangıçtaki su bileşimi, 8,3'e ulaşmak için V_p (mL) asit

gerektiriyorsa ve V_c , pH 4,5'e ulaşmak için gereken asit hacmiyse, o zaman aşağıdaki sonuçlar geçerlidir (6):

Eğer $V_c = 0$ ise alkalinite yalnızca $[OH^-]$

Eğer $V_c = V_p$ ise alkalinite yalnızca karbonat

Eğer $V_p > V_c$ ise alkalinite yalnızca hidroksit ve karbonat

Eğer $V_p < V_c$ ise alkalinite bikarbonat ve karboanlara karşılık gelmektedir.

Genel matematiksel terimlerle toplam alkalinite aşağıdaki denklem kullanılarak ifade edilebilir:

$$\text{Toplam alkalinite} \left(\frac{\text{eşd}}{L} \right) = 2[CO_3^{2-}] + [HCO_3^{-}] + [OH^-] - [H^+] \quad (3)$$

Denklemin sağ tarafındaki terimler mol/L cinsindendir. Alternatif olarak alkalinite $CaCO_3$ olarak mg/L cinsinden ifade edilebilir. Alkalinite hesabı:

$$\text{Alkalinite} \left(\frac{\text{mg}}{L}, CaCO_3 \right) = \text{tür}_i \left(\frac{\text{mg}}{L} \right) \times \frac{ESD_{CaCO_3}}{ESD_{\text{tür}_i}} \quad (4)$$

Burada; ESD: eşdeğer ağırlıktır. $CaCO_3$, CO_3^{2-} , HCO_3^{-} , OH^- ve H^+ 'nin EW değerleri sırasıyla 50, 30, 61, 17 ve 1'dir.

$$\text{Toplam alkalinite, } CaCO_3 \left(\frac{\text{mg}}{L} \right) = (CO_3^{2-}) + (HCO_3^{-}) + (OH^-) - (H^+) \quad (5)$$

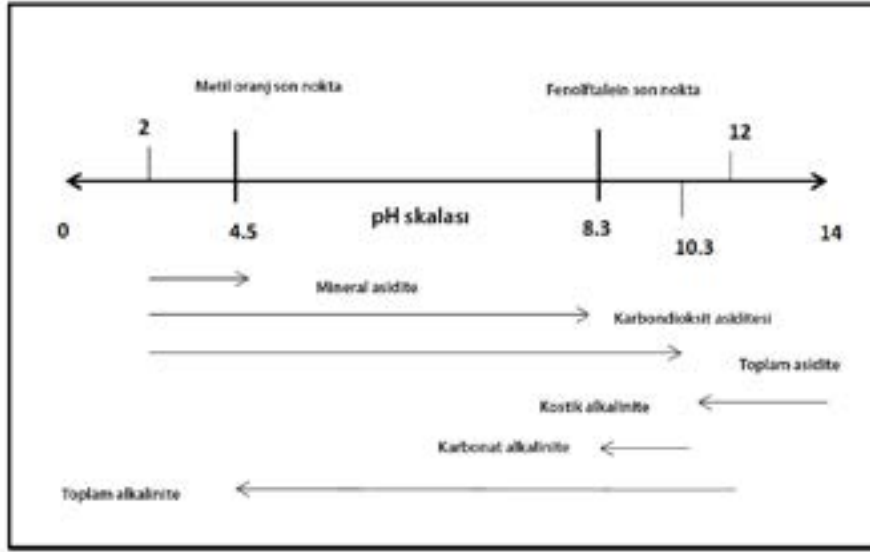
Suyun asitliği de benzer şekilde tanımlanır. Asitlik durumunda da biri pH 4,5 ve diğeri pH 8,3 olmak üzere iki eşdeğerlik noktası vardır. pH'a bağlı olarak su, mineral asitliğine, CO_2 asitliğine ve toplam asitliğe sahip olabilir. Su örneğinin pH 4,5'in altına düştüğünde, pH 4,5'e çıkarmak için eklenen baz miktarı mineral asitliğidir. Aynı şekilde çözeltinin pH 8,3'e çıkarmak için gereken baz miktarına da CO_2 asitliği denir. Toplam asitlik, pH karbonat eşdeğerlik noktasına (8,3'ün üzerine) yükseltmek için eklenen baz miktarına karşılık gelir. Matematiksel olarak toplam asitlik şu şekilde ifade edilebilir:

$$\text{Toplam asidite} \left(\frac{\text{eq}}{L} \right) = 2[H_2CO_3] + [HCO_3^{-}] + [H^+] - [OH^-] \quad (6)$$

Asitlik ve bazlık aralıkları Şekil 1'de gösterilmektedir.

6.2.3. Tampon Kapasitesi

Tampon kelimesi, her türlü değişime karşı direnci ifade eder. pH tamponları, çözeltiye bir asit veya baz eklendiğinde çözeltinin pH'ındaki herhangi bir değişikliğe direnen tamponlardır. Kimyasal nötralizasyon proseslerinde çok önemlidirler. Tamponlar genellikle zayıf asit ve bunların tuzlarının (konjuge baz) veya zayıf bazların ve bunların konjuge asitlerinin bir karışımını içerir. Belirli bir pH'ta tamponlanmış bir çözelti, dışarıdan eklenen bir bazla reaksiyona girebilen bir asit içerecektir ve bunun tersi de geçerlidir. Nötralizasyon işleminin genel verimliliği ve kimyasal madde maliyeti, atık sudaki pH tamponlarının varlığına bağlıdır (6).



Şekil 1. Asidite ve alkalinite sınırları (7).

pH tamponlarının nasıl etki gösterdiğinin ardındaki teoriyi tanımlamak için bir örnek verelim. 0,06 M asetik asit ve 0,06 M sodyum asetat içeren bir çözelti düşünün. Sodyum hidroksit formunda az miktarda hidroksit eklendiğinde, çözeltide bulunan asetik asit iyonlaşarak eklenen hidroksit ile reaksiyona giren H^+ 'yı üretir. Benzer şekilde, çözeltiye bir asit eklenirse, asetat eklenen H^+ 'yı alarak asetik asit oluşturur. Doğal sularda ve atık sularda tamponlama kapasitesi fosfatların, karbonatların ve diğer zayıf organik asitlerin varlığından dolayı ortaya çıkar. Nötrleştirilecek suyun veya atık suyun tamponlama kapasitesi dikkate alınmazsa, gereken nötrleştirici kimyasal maddenin gerçek miktarı büyük ölçüde değişebilir ve operasyonel sorunlara neden olabilir.

6.2.4. Sertlik

Sulardaki sertlik, çok değerlikli metalik katyonların varlığından kaynaklanmaktadır. Sertliğe neden olan başlıca katyonlar kalsiyum, magnezyum, demir ve mangan iyonlarıdır. Bu parametre su yumuşatma temel işlemlerinde önemlidir. Toplam sertliğin kimyasal olarak bikarbonat artı karbonat alkalinitesine eşdeğer olan kısmına karbonat sertliği denir. Hem sertlik hem de alkalilik mg/L cinsinden $CaCO_3$ olarak ifade edildiğinde bu ikisi şu şekilde ilişkilidir:

Alkalinite < Toplam sertlik olduğunda, Karbonat sertliği (mg/L) = Alkalilik (mg/L)

Alkalinite > Toplam sertlik olduğunda, Karbonat sertliği (mg/L) = Toplam sertlik (mg/L)

6.3. Nötralizasyon Uygulamaları

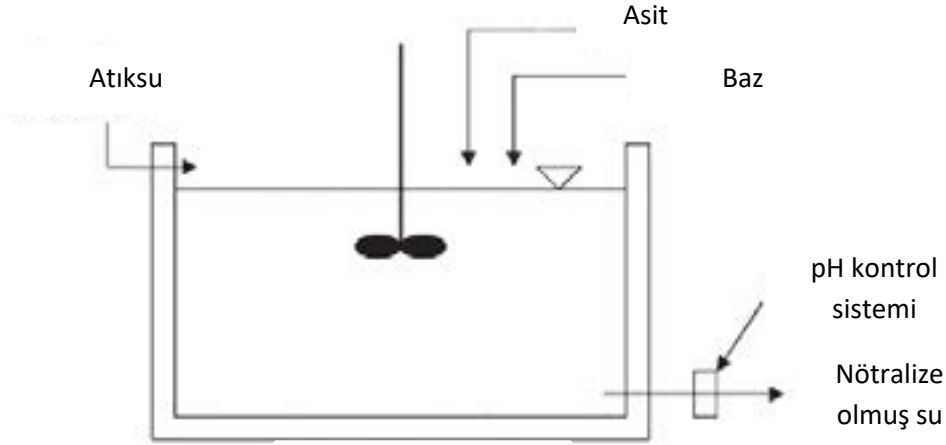
Nötralizasyon kesikli veya sürekli olarak gerçekleştirilebilir. Kesikli sistemde, atık su, tankta su kalitesi sağlanana kadar tutulur. İşlem kesikli olarak gerçekleştirildiğinde birçok işlem aynı anda gerçekleştirilebilir. Kesikli işlemler, küçük ölçekli arıtma tesisleri için uygundur. Büyük atıksu hacimler için genellikle sürekli bir nötralizasyon işlemi kullanılır. Şekil 6. sürekli bir nötralizasyon reaktörünü göstermektedir. Genel olarak sürekli akışlı sistemler aşağıdaki durumlarda kullanılır (8):

1. Akış sabittir ve ani değişimler beklenmemektedir.
2. Giriş akış özellikleri sabittir.
3. Atık su kimyası çok kritik değildir. Bunun bir örneği, sürecin çok aşamalı nötralizasyon sürecinin bir parçası olmasıdır.

Kesikli nötralizasyon sistemleri şu durumlarda kullanılır:

1. Etkileyici özelliklerde (yani akış ve pH) büyük dalgalanmalar vardır.
2. Giriş atık suyu konsantre asitler veya bazlar içerir.
3. Atık su kalitesi sıkı deşarj sınırlarına sahiptir.

Nötralizasyon tankları korozyona dayanıklı malzemeden yapılmalı veya korozyonu önleyecek şekilde kaplanmalıdır. Bir asit veya alkalinin eklenmesi, örneklerin periyodik olarak çekilmesi ve pH'nın ölçülmesi veya sürekli pH okumaları sağlayan çevrimiçi bir pH metre kurulması yoluyla sürekli pH ölçümüyle kontrol edilmelidir (7, 9).



Şekil 2. Sürekli işletilen nötralizasyon tankı (1, 6).

6.3.1. Asit Nötralizasyonu

Uygun bir alkali çözelti ekleyerek asitliği dengelemek için en yaygın kullanılan yöntemler aşağıda özetlenmiştir:

1. Alkali ve asidik atıkların, net etkinin nötr pH'a yakın olacağı şekilde karıştırılmasıdır.
2. Asidik suyun kireçtaşı yatağından geçirilmesidir. Bu su, metal tuzları veya sülfürik veya hidroflorik asitler gibi kireçtaşı kaplama maddeleri içermemelidir.
3. Asit atıklarının kireç bulamaçları veya dolomitik bulamaçlarla karıştırılmasıdır.
4. Asidik atık suyun uygun miktarlarda kostik soda veya soda külü (Na_2CO_3) ile desteklenmesi.
5. Asidik atıklar kireç alkalileri veya sodyum alkalileri eklenerek nötralize edilir.

En yaygın kullanılan kireç alkalileri sönmemiş kireç (CaO) ve hidratlanmış veya sönmüş kireçtir (Ca(OH)_2). Sodyum alkaliler, kostik soda (NaOH) veya soda külü (Na_2CO_3) kullanımını içerir. Kalsiyum ve magnezyum oksitler, sodyum alkalilere göre çok daha ucuzdur ve daha yaygın olarak kullanılırlar. Bu oksitler suda orta derecede çözünür olduğundan, genellikle bulamaç haline getirilirler. Kalsiyum veya magnezyum alkaliler daha fazla çamur üretir, sodyum alkalilerden daha fazladır. Sodyum alkali, asidik atıklarla hızlı bir şekilde reaksiyona girer ve çoğu asidik atık su ile birleştiğinde çözünebilir nötr tuzlar üretir. İki tip sodyum alkali arasında kostik soda, soda külünden daha güçlü bir alkalidir. Kostik soda, çeşitli konsantrasyonlarda susuz formda mevcuttur. Sıvı kostik soda %50-73 konsantrasyon aralığında üretilmektedir (10). Çoğu endüstri %50 kostik soda çözeltisi kullanır. Özgül ağırlık sıcaklığa bağlı olarak 1,47 ile 1,53 arasında değişmektedir. Kostik soda doğası gereği çok aşındırıcıdır. Bu nedenle kullanım veya nakliye sırasında kostik soda ile temas eden tüm kaplar ve hatlar dikkatle seçilmelidir. Soda külü, sodyum karbonat monohidrat olarak kullanıldığında %85,48

sodyum karbonat ve %14,52 kristalizasyon suyu içerir. Hidratlı soda külü ısıtıldığında kristalizasyon suyunu kaybeder. Heptahidratlı ve dekahidratlı, nötralizasyon uygulamalarında kullanılan diğer soda külü formlarıdır. Monohidratlı soda külünün suda çözülmesi ısı üretirken, heptahidrat ve dekahidrat su ile temas ettiğinde ısıyı emer. Torbalanmış soda külü nemli yerlerde saklanmamalıdır. Ayrıca aşırı hava sirkülasyonundan kaçınılmalıdır. Soda külü sevk edildiğinde %99,2 oranında sodyum karbonat içerir.

6.3.2. Alkalinite Nötralizasyonu

Bazı arıtma proseslerinde veya atık suyun deşarj edilmesi gerektiğinde, bir çözeltinin pH'ının düşürülmesi bazen gerekli olabilir (10). pH'ı 8,5'tan büyük olan atık suyun deşarjı istenmez ve pH'ın düşürülmesi genellikle ya bir asit eklenerek ya da karbondioksit eklenerek elde edilir. Karbondioksit ekleme işlemine rekarbonasyon adı verilir ve genellikle endüstriyel atık su nötralizasyonunda uygulanır. Alkali atıksuların pH ayarında yaygın olarak kullanılan asitler sülfürik asit (H_2SO_4), hidroklorik asit (HCl) ve nitrik asittir (HNO_3). Bunlar arasında en yaygın kullanılan nötrleştirici madde sülfürik asittir. Nitrik asit kullanımı, daha katı besin atık sınırlamaları nedeniyle kısıtlanmıştır. pH ile alkalilik arasında doğrudan bir ilişki yoktur. Bu nedenle alkali atık su nötralizasyon sisteminin tasarımından önce laboratuvarlarda titrasyon eğrileri oluşturulmalıdır. Atık su arıtımında kullanılan sülfürik asit, yaklaşık 1,83 özgül ağırlığa sahip %77,7 konsantrasyonda veya %97 konsantrasyonda olabilir. Sülfürik asit suya eklendiğinde önemli miktarda ısı açığa çıkarır. Sülfürik asit ile nötralizasyon yapılırken ortaya çıkan ısı nedeniyle herhangi bir kimyasal kaza yaşanmaması için önlem alınmalıdır. Hidroklorik asitin ortalama özgül ağırlığı 1,17'dir ve asit içeriği ağırlıkça %33'tür. Hidroklorik asitin bu sınıflandırmasını depolamak için uygun şekilde kaplanmış tanklar kullanılmalıdır. Genellikle polivinil klorür tanklar veya astarlı çelik tanklar kullanılır.

6.4. Nötralizasyon Uygulamaları

Arıtım prosesine girmeden önce asidik ve alkali suların nötralize edilmesi gereklidir. Arıtılmış atık suyun pH'ının izin verilen deşarj limitlerinden daha yüksek veya daha düşük olduğu belirlenirse, arıtılmış atık su için de nötralizasyon gereklidir (6, 10, 11).

6.4.1. Su Yumuşatma

Suyun sertliği çok değerlikli metal katyonlarının varlığından kaynaklanmaktadır. Bu tür su kullanmanın en büyük dezavantajları, köpük üretmek için gereken sabun tüketiminin artması ve bu sert suyun buhar üretmek için kullanılması durumunda kazanlarda kireç oluşmasıdır. Kimyasal çöktürme, suyu yumuşatmak için yaygın olarak kullanılır; burada pH'ı yükseltmek ve metal iyonlarını hidroksit ve karbonat formunda çöktürmek için suya alkaliler eklenir. Yumuşatılmış sular genellikle 10,5 aralığında yüksek pH değerlerine sahiptir ve kalsiyum karbonat ve magnezyum hidroksit ile aşırı doyurulur. Bu kadar yüksek pH'lı suların daha fazla kullanılması için asit nötralizasyonu uygulanır. pH'ın nötraliteye doğru ayarlanması ya yeniden karbonlama ya da sülfürik asit eklenmesiyle gerçekleştirilir. Rekarbonasyon yoluyla pH ayarlaması iki farklı şekilde gerçekleştirilebilir: tek aşamalı yeniden karbonasyon veya iki aşamalı yeniden karbonasyon. Tek aşamalı rekarbonasyonda, pH'ı istenilen seviyeye düşürmek için yalnızca bir kez yeterli miktarda CO_2 geçirilir. Tek aşamalı yeniden karbonasyonda CO_2 yerine sülfürik asit kullanıldığında, işleme tek aşamalı nötralizasyon adı verilir. İki aşamalı rekarbonasyonda fazla kireç arıtımından sonra suya iki farklı noktadan CO_2 eklenir. İlk ekleme noktasında CO_2 geçirilerek kalsiyum karbonat çöktülür. Bir sonraki adımda pH'ı kabul edilebilir seviyelere ayarlamak için CO_2 eklenir.

6.4.2. Metal Çöktürme

Metal hidroksit oluşumu yoluyla metal çöktürme, endüstrilerde metal gidermenin yaygın yöntemlerinden biridir. Yüksek pH'ta metal hidroksitlerin çoğu çözünmez ve çözüldükten metal hidroksit çökeltileri halinde çıkar. pH'ı optimum değere yükseltmek için kireç veya başka bir bazın eklenmesiyle metaller hidroksitler halinde çökeltilir. Metal karbonat çökeltileri, metal çözeltilerine sodyum karbonat gibi çözünür karbonat çözeltileri eklendiğinde de oluşturulabilir. Çöktürmede pH en önemli parametre olduğundan, pH'ın kontrolü prosesin başarısı açısından çok önemlidir.

6.5. pH NÖTRALİZASYON UYGULAMALARI

6.5.1. Pasif Nötralizasyon

Çoğu durumda, atık su dengeleme, kısa vadeli aşırı pH değişimlerini sönmölemek ve fazla asidin veya bazın nötralizasyonuna izin vermek için kullanılır.

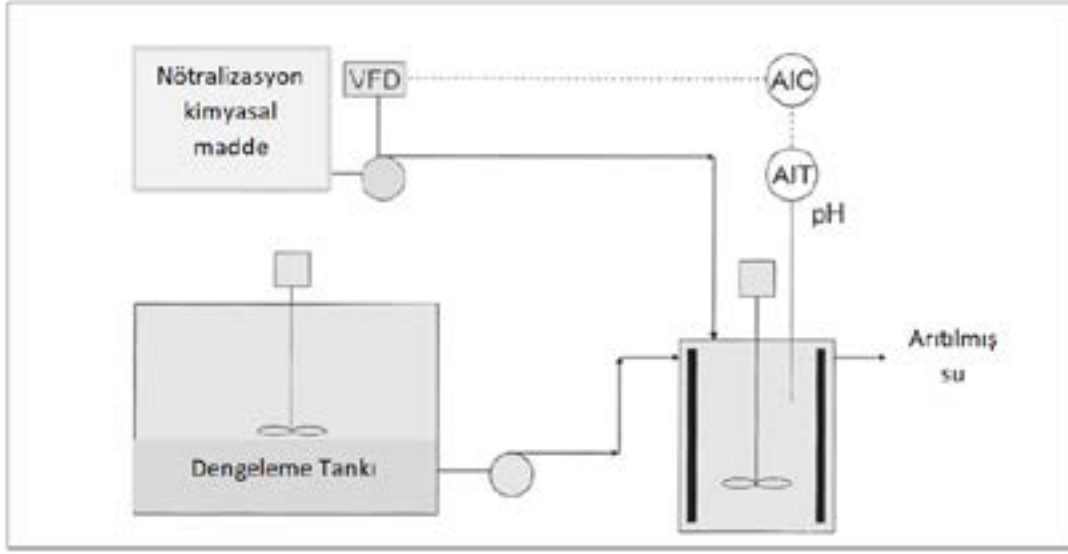
6.5.2. Tesis İçi Nötralizasyon

Sürekli olarak asidik veya bazik özellikte atık su üreten endüstriyel tesisler, kanalizasyon sistemine deşarj öncesinde belirli miktarda nötralizasyon maddesi dozajlayarak tesis içi nötralizasyon uygulayabilir. Boru hatları ve sahadaki dengeleme tanklarında gerçekleşen karışım, çoğu durumda pahalı pH ayarlama sistemlerine ihtiyaç duyulmadan yeterli nötralizasyon sağlayabilir.

6.5.3. Etkin pH Nötralizasyonu

Bir arıtma tesisine doğrudan deşarj veya yerinde arıtma için izin verilen aralığın dışında olmasıyla karakterize edilen, sürekli olmayan işlemlerle üretilen endüstriyel atık sular pH nötralizasyon sistemi ile ayarlanmalıdır. En yaygın giriş pH ayarlama kimyasal madde sülfürik asit, karbon dioksit, sodyum hidroksit, kalsiyum hidroksit ve magnezyum hidroksittir. Karbondioksit, hızlı çözünme hızı nedeniyle sıklıkla boru içi nötralizasyon maddesi olarak kullanılır. Karbondioksitin ilave oranı, orantılı bir pH kontrol cihazı ve bir atık su akış ölçer ile birlikte hat içi bir pH sensörü tarafından kontrol edilir. Geriye kalan nötralizasyon maddeleri normal olarak, atık su ile nötralizasyon maddesinin güçlü bir şekilde çalkalanmasını ve anında karıştırılmasını sağlayabilen mekanik bir karıştırıcı içeren bir nötralizasyon tankı boyunca akış kullanılarak uygulanır (6).

Nötralizasyon tankı, anlık talebi karşılamak için gerekli kimyasal madde miktarını hassas bir şekilde ölçmek için kullanılan bir nötralizasyon ölçüm pompasına veya kontrol vanasına bir kontrol sinyali gönderen oransal bir pH kontrol cihazına bağlı bir pH sensörü içerir. Bu sistemler, nötralizasyon tankına giren sabit (yani pompalanan) bir akış hızı olduğunda ve yukarı akış dengeleme uygulandığında en iyi şekilde çalışır. Değişken giriş akış hızı ve dinamik giriş pH aralığı, nötralizasyon ekipmanının karmaşıklığını ve maliyetini artıran sorunları ortaya çıkarır. Giriş atık suyunun pH'ı genellikle istenen ayar noktasından 2 pH biriminden daha fazla uzaktaysa, sistem normal olarak seri halinde iki pH tankıyla tasarlanmalıdır. İlk tank kaba pH ayarı ve ikincisi ise atık suyun pH'ının ince ayarını sağlamaktır. Tipik nötralizasyon tankı tasarımında hidrolik alıkonma süresi 10-20 dakika arasındadır. 20 dakikalık alıkonma süresi normalde baz ilavesi için kalsiyum veya magnezyum hidroksit bulamaçlarının kullanıldığı sistemler içindir.



Şekil 3. Endüstriyel nötralizasyon (6).

6.5.4. Proses İçi Nötralizasyon

İyi karıştırılmış ve tamponlanmış biyolojik sistemlerde, biyolojik sistemin havalandırma havuzunda pH ayarlaması yapılabilir. Bu koşullar altında, yedekli pH sensörleri ve bakterileri arızalı mekanik veya enstrümantasyon sistemlerinden koruyacak bir kontrol sistemi tasarlamaya dikkat edilmesi gerekir. Bu tür sistemler normal olarak nötralizasyon ajanı talebinin doğası gereği düşük ve sürekli olduğu, böylece ekleme sisteminin talebi karşılayabileceği ancak sistemin pH'ını hızlı bir şekilde değiştiremeyeceği durumlarda uygulanır.

6.5.5. Atık Nötralizasyonu

Atık suların nötralizasyonu, genellikle biyolojik arıtma sistemine sahip kanalizasyon arıtma tesislerine veya doğrudan alıcı ortama deşarj edilmeden önce gerekli değildir. Ancak, fizikokimyasal arıtma sistemleri kullanılarak arıtılan ve doğrudan kanalizasyona deşarj edilen atık sular için nötralizasyon işlemi gerekebilir. Alıcı tesisin giriş suyunda aşırı alkalilik söz konusuysa, arıtma tesisi tarafından ek nötralizasyon ihtiyacı doğabilir. Bu gibi durumlarda, genellikle pH değeri 10'a kadar olan arıtılmış atık suyun deşarjına izin veren bir ön arıtma izni verilmesi yönünde müzakereler yapılır.

6.6. Nötralizasyon Kimyasal Maddeleri

Hidrojen konsantrasyonundaki hafif bir değişiklik pH'ta geniş dalgalanmalara neden olabileceğinden pH'ı 6-8 arasında tutmak zor olabilir. Asidik endüstriyel su, sönmüş kireç (hidratlı kireç, kalsiyum hidroksit, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ olarak da bilinir), kostik soda (sodyum hidroksit, NaOH) ve soda külü (sodyum karbonat, Na_2CO_3) ile nötrleştirilebilir. Kalsiyum hidroksit diğerlerinden daha ucuz olduğundan, genellikle pH nötralizasyonu için uygulanır. Kalsiyum oksit (CaO) olarak bilinen yüksek kalsiyumlu sönmemiş kireç ve dolomitik sönmemiş kireç (CaO ve MgO karışımı) tipik ticari kireçlerdir. Yüksek kalsiyum içeren sönmemiş kireç, yaklaşık %70 CaO içeren yüksek kalsiyumlu hidratlı kireç üretir; dolomitik sönmemiş kireçten elde edilen dolomitik hidrat yaklaşık %45 CaO ve %34 MgO 'ya sahiptir. Nötralizasyon maddelerinin seçimi, bunların maliyeti, taşıma masrafı, kullanıma hazırlık ve tesis yatırımı, depolama, güvenlik ve işçilik maliyetlerine bağlıdır. Kostik soda zehirlidir, bu nedenle dikkatle kullanılmalıdır. Kaza durumunda, kimyasal depolama ve operasyon sahasının yakınında acil durum göz yıkama ve duşları bulunmalıdır. Çözeltilerin pH'ı 7'ye yaklaştıkça kireç verimliliğini

kaybedebilir. Ayrıca organiklerin varlığı, tehlikeli atık olarak sınıflandırılan ve arıtılması gereken önemli miktarda çamurun oluşmasına neden olabilir. Bu nedenle çamur üretim hızını azaltmak amacıyla ana nötralizasyon maddesi olarak kostik soda kullanılabilir. Maliyeti yüksek olması nedeniyle işletme maliyeti artacaktır. Suyu biraz daha yüksek bir pH'a getirmek için ilk önce kireç kullanılabilir ve ardından kostik soda uygulanabilir, bu da toplam işletme maliyetinin azalmasına neden olur. Nötralizasyon maddelerin optimum dozunu elde etmek için titrasyon deneyleri tavsiye edilir. Bununla birlikte, atık suyun bileşimi biliniyorsa, dozu bulmak için ticari olarak temin edilebilen simülasyon programları kullanılabilir. MINEQL bu programlardan biridir ve yaygın olarak kullanılmaktadır. Programda, çözelti reaksiyonları, çökeltme ve sorpsiyon reaksiyonlarını içeren kimyasal reaksiyonlar, farklı türlerin kütle dengeleri ile birlikte ele alınmakta ve sayısal olarak çözülmektedir.

6.7. Yerinde Biyoremediasyon için Fosfat Tamponları

Yeraltı çökeltilerinin ve yeraltı suyunun yerinde biyolojik olarak arıtılması sırasında, pH'taki değişiklikler, bir polimer kaplama içinde kapsüllenmiş fosfat tamponlarının yüzey altına çevresel olarak kontrollü salınımıyla nötralize edilebilir. Yerinde uygulamalar sırasında, kapsüllenmiş tamponların bir dizi izleme kuyusu veya belirli konumlardaki tahrik noktaları yoluyla eklenmesi öngörülmektedir. Yeraltı suyu bu noktalardan aktıkça yeraltı suyunun pH'ı değişecektir. Bu sistem, içinden yeraltı suyunun aktığı reaktif bir bariyerin oluşturulduğu yerinde arıtma duvarlarına benzer olacaktır ve reaktif bariyer hareketli değildir. Kapsüller tükendiğinde, gerektiğinde daha fazlası eklenebilir ve bu süre zarfında, kirlilik giderme gibi giriş sisteminin herhangi bir yönetimi gerçekleştirilebilir. Kapsüller, dış kaplama olarak kullanılan polimer malzemenin bir fonksiyonu olarak tamponu (KH_2PO_4 veya K_2HPO_4) çökelti gözenek suyuna salacak şekilde tasarlanmıştır. Polimer kaplamalar, belirli pH seviyelerinde çözülecek, yalnızca gerektiğinde tamponu serbest bırakacak ve yalnızca pH'ı artıran işlemlere değil, aynı zamanda pH'ı düşüren işlemlere de aracılık edecek şekilde tasarlanabilir. Uygulama için tasarlanan KH_2PO_4 mikrokapsülleri ortalama 1 mm çapa sahiptir ve 7,0'ın üzerindeki pH seviyelerinde çözünen bir polimer ile kaplanmıştır.

6.8. Nötralizasyon Sisteminin Tasarımı

Nötralizasyon sisteminin mühendislik tasarımı (6, 8, 9), optimum süreç parametreleri, laboratuvar ölçekli testler ve sonuçları ve son olarak maliyet analizi gibi çeşitli faktörlere dayanmalıdır. Nötralizasyon maddesinin yakın çevrede bulunması ve dolayısıyla nakliye maliyetlerinin azaltılması gibi pratik konular, nötralizasyon tasarımında önemli bir rol oynar. Atık türünden bağımsız olarak tüm nötralizasyon temel işlemi birçok özelliği paylaşır ve asit-baz reaksiyonu prensibine göre çalışır (18).

Nötralizasyon süreci tasarımında aşağıdakiler dikkate alınmalıdır;

1. Atık su parametreleri
2. Kullanılan nötralizasyon maddenin türü ve özellikleri
3. Laboratuvar ölçekli deney sonuçları

6.9. Nötralizasyon Yöntemleri

a. Kimyasal Nötralizasyon: Suyun pH dengesini sağlamak için asidik veya bazik kimyasalların doğrudan eklenmesiyle gerçekleştirilir. Bu işlem, genellikle kimyasal dozlama sistemleri ile otomatik olarak kontrol edilir ve pH sensörleri ile izlenir.

b. Karışım Yöntemi: Asidik ve bazik özelliklere sahip iki farklı atık suyun karıştırılmasıyla doğal bir nötralizasyon sağlanabilir.

c. Doğal Nötralizasyon: Bazı durumlarda suyun pH'ı, çevresel koşullarla (örneğin, atmosferdeki CO₂'nin suda çözünmesi) kendiliğinden dengelenebilir. Ancak bu yöntem, genellikle yavaş ve kontrolsüzdür, bu yüzden endüstriyel uygulamalarda tercih edilmez.

6.10. Nötralizasyon Örnekleri

Örnek 1.

Endüstriyel atık su için 20 dakika bekletme süresi ve tam bir nötralizasyon sistemi olan bir nötralizasyon havuzu tasarlayın: Debi 0,792 MGD olan suyun pH değeri 3,5'tir. Asitlik 605 mg/L (CaCO₃ cinsinden), sülfat konsantrasyonu 1300 mg/L ve askıda katı madde miktarı 65 mg/L'dir.

Çözüm:

Nötralizasyon havuzu su derinliğinin = 5 ft ve tutulma süresinin = 20 dakika olduğunu varsayalım:

Tablo 1. Atıksu debisinin zamanla değişimi

Zaman (sa)	Debi gpm)	Toplam hacim (gal)	Kümülatif hacim (gal)
8	70	4200	4200
9	90	5400	9600
10	235	14100	23700
11	315	18900	42600
12	279	16740	59340
1	142	8520	67860
2	85	5100	72960
3	110	6600	79560
4	78	4680	84240
5	148	8880	93120
6	234	14040	107160
7	300	18000	125160
8	382	22920	148080
9	202	12120	160200
10	78	4680	175980
11	60	3600	168480
12	68	4080	172560
1	57	3420	175560
2	42	2520	178500
3	72	4320	182820
4	77	4620	187440
5	47	2820	190260
6	57	3420	193680
7	30	1800	195480

$$\text{Gerekli hacim} = 0.792 \times 10^6 \frac{\text{gal}}{\text{gün}} \times \frac{1 \text{ gün}}{24 \text{ sa}} \times \frac{1 \text{ sa}}{60 \text{ dak}} \times 20 \text{ dak} = 11 \times 10^3 \text{ gal} = 1470 \text{ ft}^3$$

$$\text{Gerekli yüzey alanı} = \frac{1470 \text{ ft}^3}{5 \text{ ft}} = 294 \text{ ft}^2$$

Nötralizasyon havuzu kare, dikdörtgen veya dairesel kesitli olabilir. Kare bir havza için her bir kenar 17.1 ft olmalıdır.

Kireç İhtiyacı (Teorik): Kireç ihtiyacı sudaki asit miktarına göre hesaplanacaktır. %70 kireç verimi varsayıldığında, gerekli olan teorik kireç şu şekildedir:

$$\text{Teorik günlük kireç ihtiyacı} = 605 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \times \frac{1 \text{ mol Ca(OH)}_2}{1.35 \text{ mol CaCO}_3} \times \frac{1}{0.7} = 640 \frac{\text{mg Ca(OH)}_2}{\text{L}}$$

$$\text{Gerekli miktar} \left(\frac{\text{lb}}{\text{gün}} \right) = 640 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \times 0.792 \times 10^6 \frac{\text{gal}}{\text{dak}} \times 3.79 \frac{\text{L}}{\text{gal}} \times \frac{1 \text{ kg}}{10^6 \text{ mg}} \times \frac{\text{lb}}{0.45 \text{ kg}} = 4270 \frac{\text{lb}}{\text{gün}}$$

Gerçek kireç ihtiyacını değerlendirmek için laboratuvar ölçekli titrasyon deneylerinin yapılması gerekir. Genel olarak, mevcut diğer kimyasallar nedeniyle gerçek kireç gereksinimleri her zaman teorik gereksinimlerden daha yüksektir. Bu özel örnekte, bu gereksinimi karşılamak için %15 ekstra eklenmiştir:

$$\text{Gerçek kireç ihtiyacı} = 4270 \frac{\text{lb}}{\text{gün}} \times 1.15 = 4910 \frac{\text{lb}}{\text{gün}}$$

Yukarıdaki hesaplama kullanılacak kireç miktarına ilişkin bir ön tahmin vermektedir. Her ne kadar iyi bir tahmin olsa da büyük bir tesis tasarlanırken mutlaka bir artırılabilirlik çalışması yapılmalıdır. Düzenli olarak satın alınacak miktara ilişkin daha kesin bir tahmin, fiili kullanıma bağlı olacaktır. Gerekli kireç miktarı hesaplandıktan sonra, daha ileri tasarım, kullanılan kireç türünün seçilmesini gerektirir. Endüstride kullanılan en yaygın kireç türleri sönmemiş kireç, kireçtaşı ve sönmüş kireçtir. Bu örnekte sönmemiş kireç kullanılmıştır, çünkü bu, kirecin en yaygın kullanılan şeklidir:

$$\text{Sönmemiş kireç} = 4910 \frac{\text{lb}}{\text{gün}} \times \frac{56 \text{ g sönmemiş kireç}}{74 \text{ g sulu kireç}} = 3720 \frac{\text{lb}}{\text{gün}}$$

Gerçek toplam sönmemiş kireç gereksinimi, slakerin ortalama verimliliğine bağlı olacaktır. %90 daha kireç söndürme ünitesi verimlilik varsayalım:

$$\text{CaO ihtiyacı} = 3720 \frac{\text{lb}}{\text{gün}} \times \frac{1}{0.9} = 4130 \frac{\text{lb}}{\text{gün}}$$

Kireç deposu dizaynı: Depo 7 gün depolama kapasitesi için dizayn edilmiştir:

$$\text{Silo kapasitesi} = 4130 \frac{\text{lb}}{\text{gün}} \times 7 \text{ gün} = 28900 \text{ lb}$$

$$\text{Sönmemiş kireç yoğunluğu } 30 \text{ lb/ft}^3; \text{ gerekli silo hacmi} = \frac{28900 \text{ lb}}{30 \frac{\text{lb}}{\text{ft}^3}} = 960 \text{ ft}^3$$

Çapın 8 ft olduğu varsayıldığında, gerekli yan duvar yüksekliği 19,1 ft'tir. 60° hazne açısıyla 20 ft'lik bir yan duvar yüksekliği sağlayın.

Kireç Besleme, Bulamaç ve Tank: İhtiyaç duyulan saatlik kireç oranı hesaplanır.

$$\text{İhtiyaç duyulan saatlik kireç oranı} = 4130 \frac{\text{lb}}{\text{gün}} \times \frac{1 \text{ gün}}{24 \text{ sa}} = 172 \frac{\text{lb}}{\text{sa}}$$

Pratikte %10-15'lik bir bulamaç istenir. % 15'lik bir bulamaç olduğunu varsayalım. Bulamaç hacmini ve su ihtiyacını hesaplamak için, çamurun özgül ağırlığı laboratuvarında deneysel olarak belirlenebilir veya tedarikçiden temin edilebilir. Bulamacın özgül ağırlığı 1,05 ise, bu durumda bulamacın birim ağırlığı 8,8 lb/gal'dir ve bunun %15'i kireçten kaynaklanmaktadır.

Böylece gerekli olan çamur akış hızı:

$$\text{Çamur debisi} = 172 \frac{\text{lb CaO}}{\text{sa}} \times \frac{\text{gal}}{8.8 \text{ lb bulamaç}} \times \frac{1 \text{ lb bulamaç}}{0.15 \text{ lb CaO}} = 130 \frac{\text{gal}}{\text{sa}}$$

30 dakikalık bekletme süresi sağlanırsa gerekli tank hacmi:

$$\text{Tank hacmi (30 dak alıkonma süresi)} = 130 \frac{\text{gal}}{\text{sa}} \times 0.5 \text{ sa} = 65 \text{ gal} = 8.7 \text{ ft}^3$$

Çapı yüksekliğe eşit olan silindirik bir tank kullanırsak $D = H = 2,2 \text{ ft}$ elde ederiz.

Flaş Karışım Tankı: 3 dakikalık alıkonma süresi varsayalım:

$$\text{Hacim } (\tau = 3 \text{ dak}) = \frac{3}{60} \text{ sa} \times \left(\left(0.792 \times 10^6 \frac{\text{gal}}{\text{gün}} \times \frac{1 \text{ gün}}{24 \text{ sa}} \right) + 130 \frac{\text{gal}}{\text{sa}} \right) = 1660 \text{ gal} = 222 \text{ ft}^3$$

Çapı yüksekliğe eşit olan silindirik bir tank kullanırsak $D = H = 6,6 \text{ ft}$ elde ederiz.

Örnek 2.

Bir endüstriyel atıksu 500 mg/L H_2SO_4 ve 750 mg/L HCl içermektedir. Atıksuyun akım hızı 150 L/dakikadır. Bu atıksu bir kireçtaşı yatağından geçirilerek nötrleştirilecektir. Kireçtaşının yoğunluğu 400 kg/m³'tür ve yataktaki gözeneklilik %20'dir. 20L/dak.m³ yüzeysel yükleme hızı ve 0,5 m yatak derinliği için kireç taşının kaç günde doygunluğa ulaşacağını hesaplayınız. Kullanılan kireçtaşı %70 saflıktadır. (Ca:40; S:32; C:12; Cl:35.5 g/mol)

Çözüm:

a) Yatak yüzey alanı; $A = \frac{150 \text{ L/dk}}{20 \text{ L/dk.m}^2} = 7,5 \text{ m}^2$

b) Yatak hacmi;

$$V = A \times h = 7,5 \text{ m}^2 \times 0,5 \text{ m} = 3,75 \text{ m}^3$$

c) Yatak ağırlığı;

$$W = 3,75 \text{ m}^3 \times 400 \text{ kg/m}^3 = 1500 \text{ kg}$$

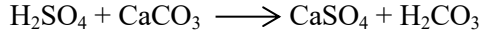
d) Günlük H_2SO_4 yükü;

$$150 \frac{\text{L}}{\text{dk}} \times 500 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \times \frac{(60 \times 24) \text{ dk}}{1 \text{ gün}} \times \frac{1 \text{ kg}}{10^6 \text{ mg}} = 108 \text{ kg/gün}$$

e) Günlük HCl yükü;

$$150 \frac{\text{L}}{\text{dk}} \times 750 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \times \frac{1440 \text{ dk}}{\text{gün}} \times \frac{1 \text{ kg}}{10^6 \text{ mg}} = 162 \text{ kg/gün}$$

f) H_2SO_4 için gerekli kireç taşı miktarı;

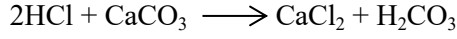


98 kg H_2SO_4 100 kg CaCO_3 harcanırsa

108 kg/gün H_2SO_4 X

$$X = \frac{108 \times 100}{98} = 110,2 \frac{\text{kg}}{\text{gün}} \text{ saf kireç taşı gerekir}$$

g) HCl için gerekli kireç taşı miktarı;



2x36,5 kg HCl 100 kg CaCO_3 harcanırsa

108 kg/gün HCl X

$$X = \frac{162 \times 100}{2 \times 36,5} = 222 \frac{\text{kg}}{\text{gün}} \text{ saf kireç taşı gerekir}$$

h) Toplam kireç taşı gereksinimi;

Kullanılan kireç taşının %70 saflıkta olduğu düşünülürse;

$$\frac{110,2+222}{0,70} = 474,6 \text{ kg/gün}$$

I) Kullanım süresi; t

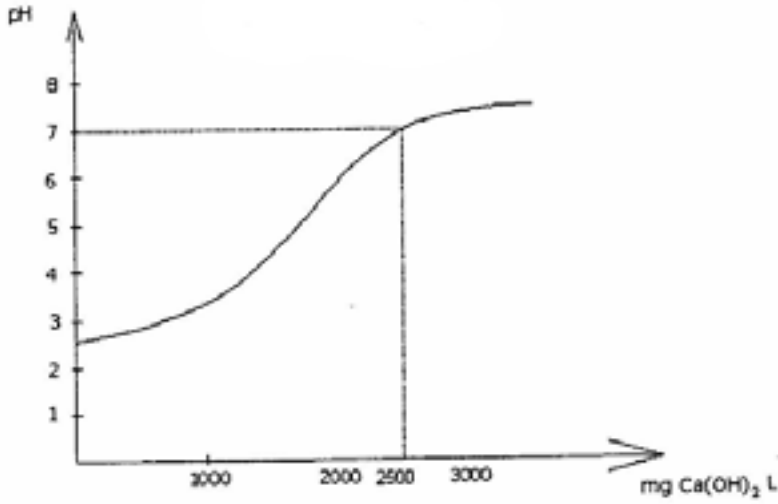
$$t = \frac{1500 \text{ kg}}{474,6 \text{ kg/gün}} = 3,16 \text{ gün veya } t = 4550 \text{ dk}$$

Örnek 3.

190 L/dak akım hızındaki bir endüstriyel atığın pH'sı sönmüş kireç çözeltisi ile 7'ye düşürülecektir. Atık örnekleri ile laboratuvarında yapılan deney sonuçları grafiksel olarak aşağıdadır. Buna göre günlük kireç çözeltisi gereksinimi nedir?

Çözüm:

$$\text{Kireç Gereksinimi} = 190 \frac{\text{L}}{\text{dk}} \cdot \frac{(60.24) \text{ dk}}{\text{gün}} \times \frac{2500.10^{-6} \text{ kg}}{\text{L}} = 684 \text{ kg/gün}$$



Şekil 2. Kireç çözeltisinin pH'a göre değişimi

Örnek 4.

Bir rafineri atıksuyunda pilot tesis çalışmaları giriş suyu pH'ını 8.5 civarında tutabilmek için hidrate kireç gereksiniminin 100 mg/L'den 700 mg/L'ye kadar değiştiğini ortalama değerinin ise 500 mg/L olduğunu göstermiştir. pH=9.0'da maksimum kireç gereksinimi 1200 mg/L olarak tespit edilmiş ve bunun uzun zaman periyodunda 1000 mg/L maksimum dozla gerçekleştirilebileceği tahmin edilmiştir. Ortalama atıksu debisi 18920 m³/gün'dür. Maksimum saatlik atıksu debisi ise 946.25 m³/saat'tir. Kireç yerine nötralizasyonda alternatif olarak NaOH besleme sistemi kullanılırsa, aşağıdakileri hesaplayınız.

- Kireç depolama kapasitesini, ortalama aylık gereksinimi veya maksimum iki haftalık gereksinimi karşılayacak kapasiteyi hesaplayınız. Pelet sönmüş kireç (CaO) kullanıldığını varsayarak (bulk yoğunluğu 1053.6 kg/m³) kireç depolama kapasitesini bulunuz.
- Kireç söndürücünün kapasitesini maksimum gereksinime göre bulunuz.
- Minimum alıkonma süresini 5 dakika kabul ederek kireç çözeltisi kontrol tankını boyutlandırınız ve büyüklüğünü bulunuz.
- Kostik depolama tankı büyüklüğünü, 24 saatlik besleme gözönüne alınarak ve maksimum 1000 mg/L kireç kullanımına eşit NaOH kullanıldığını göre belirleyiniz. NaOH'ın %98.9 saflıkta olduğunu ve çözünürlüğünün 0.3 kg/L olduğunu varsayınız.
- Maksimum NaOH besleme hızını bulunuz. (Maksimum kalsiyum hidroksit dozuna eşdeğer doz ve maksimum debi koşuluna uygun olarak hesaplayınız.)

Çözüm:

a) Ortalama aylık kireç gereksinimi: (pH=8,5)

$$\text{Ca(OH)}_2 = 18.92 \times 10^3 \text{ m}^3/\text{gün} \times 500 \text{ g/m}^3 \times 10^{-3} \text{ kg/g} = 9460 \text{ kg/gün}$$

$$\text{CaO} = 9460 \text{ kg/gün} \times (56 / 74) = 7158,92 \text{ kg/gün}$$

$$= 7158.92 \text{ kg/gün} \times 30 \text{ gün/1 ay} = 222 \text{ ton/ay}$$

Maksimum iki haftalık CaO gereksinimi (pH=9,0)

$$= 18.92 \times 10^3 \times 100 \times (56 / 74) \times 10^{-3} = 14318 \text{ kg/gün}$$

$$= 14318 \times 14 = 200450 \text{ kg/2 hafta} = 200 \text{ ton/2 hafta}$$

b) Yaş kireç söndürücünün kapasitesi;

$$\text{Maksimum saatlik doz} = 1200 \text{ g/m}^3$$

$$\text{Maksimum saatlik debi} = 946,25 \text{ m}^3/\text{saat}$$

$$\text{Kapasite} = 94625 \text{ m}^3/\text{saat} \times 1200 \text{ g/m}^3 \times (56 / 74)$$

$$= 859297 \text{ g/saat CaO}$$

$$= 859,3 \text{ kg/saat CaO}$$

c) Kireç çözeltisi kontrol tankı hacmi;

$$\text{Maksimum söndürme suyu debisi} = 10,2 \text{ m}^3/\text{saat} = 2,89 \text{ L/s}$$

$$t = 5 \text{ dakika bekleme süresi}$$

$$V = 5 \text{ dak.} \times 60 \text{ s/dak} \times 2,89 \text{ L/s} = 867 \text{ L} = 0,867 \text{ m}^3$$

d) Kostik soda depolama tankının hacmi;

$$\text{Saf NaOH} = 18,92 \times 10 \text{ m}^3/\text{gün} \times 1000 \text{ g/m}^3 \times (40 / 37)$$

$$= 2045054 \text{ g/gün} = 20454 \text{ kg/gün}$$

$$\text{NaOH tankının hacmi;}$$

$$= 20454 \text{ kg/gün} \times (1/0,989) \times (1/0,3) \text{ kg/L} = 68938 \text{ L} = 68,94 \text{ m}^3$$

e) Maksimum kostik soda besleme debisi

$$\text{Ca(OH)}_2 \text{ dozu} = 1200 \text{ mg/L}$$

$$\text{Maksimum atıksu debisi} = 946,25 \text{ m}^3/\text{saat}$$

$$\text{Besleme hızı} = (946,25 \text{ m}^3/\text{saat} \times 1200 \text{ g/m}^3 \times 40/37) \times (1 / 0,989) \times (1 / 0,3 \text{ kg/L} \times 1000)$$

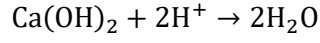
$$= 4137 \text{ L/saat} = 4,137 \text{ m}^3/\text{saat}$$

Örnek 5.

Bir metal kaplama fabrikasında atıksu pH değeri gün içinde 4 ile 10 arasında değişmektedir. Ancak, arıtma sistemine girmeden önce pH'ın 6-8 aralığında dengelenmesi gerekmektedir. Fabrika, dengeleme tankına sönmüş kireç (Ca(OH)_2) veya sülfürik asit (H_2SO_4) dozajı yaparak pH'ı dengelemek istemektedir. Fabrika günlük 600 m^3 atıksu üretmektedir ve ortalama pH 5.2 olarak ölçülmüştür. pH'ı 7'ye çıkarmak için ne kadar Ca(OH)_2 eklenmelidir?

Çözüm:

pH'ı artırmak için kireç (Ca(OH)_2) kullanılır. Kireç, asidik atıksuların nötrlenmesi için yaygın bir bazdır:



pH 5.2'den 7'ye çıkarmak için gerekli OH^- iyonu miktarı belirlenir. pH 5.2'ye karşılık gelen H^+ iyon konsantrasyonu: $[\text{H}^+] = 10^{-5.2} = 6.31 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$

pH 7'de H^+ iyon konsantrasyonu $\rightarrow [\text{H}^+] = 10^{-7} \text{ mol/L}$

Nötralizasyon için gerekli OH^- iyonu miktarı: $6.31 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-7} \cong 6.21 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$

600 m³ (600,000 L) atıksu için toplam OH^- ihtiyacı: $600000 \times 6.21 \times 10^{-6} = 3.73 \text{ mol}$

Ca(OH)_2 'nin mol kütlesi = 74 g/mol; Gerekli Ca(OH)_2 miktarı: $3.73 \times 74 = 276 \text{ g}$

Referanslar

1. Ardali, Y. (2020). *Nötralizasyon*. <https://slideplayer.biz.tr/slide/17931329/>
2. U.S. Environmental Protection Agency. (1973). *An appraisal of neutralization processes to treat coal mine drainage* (EPA670/2-73-093). U.S. Government Printing Office.
3. U.S. Environmental Protection Agency. (1983). *Design manual—Neutralization of acid mine drainage* (EPA-600/2-83-001). Municipal Environmental Research Laboratory.
4. Hazen, C. A., & Myers, J. I. (1994). Neutralization tactics for acidic industrial wastewater. In D. L. Wise (Ed.), *Process engineering for pollution control and waste minimization* (pp. xx–xx). Marcel Dekker.
5. Hussain, A., & Bhattacharya, A. (2019). *Advanced design of wastewater treatment plants: Emerging research and opportunities*. IGI Global. <https://doi.org/10.4018/978-1-5225-9458-1>
6. Wang, L. K., Hung, Y.-T., & Shammass, N. K. (2005). *Physicochemical treatment processes* (Vol. 3). In *Handbook of environmental engineering*. Humana Press. https://doi.org/10.1007/698_2022_866
7. Farrokhpay, S. (Ed.). (2021). *Water treatment plants: Technology and approaches* (e-book ed.). ARCLER Press. ISBN: 978-1-77407-854-9 (e-book), 978-1-77407-655-2 (print). <https://www.arclerpress.com>
8. Reynolds, T. D., & Richards, P. A. (1982). *Unit operations and processes in environmental engineering* (2nd ed.). PWS Publishing Company.
9. Kitiş, M. (2009). Çevre ve Orman Bakanlığı & Süleyman Demirel Üniversitesi. *Çevre görevlisi eğitimi ders notları: Su ve atıksu arıtımında ileri arıtma teknolojileri – Arıtılmış atıksuların geri kullanımı*. Ankara.
10. Förstner, U., Murphy, R. J., & Rulkens, W. H. (Eds.). (1997). *Environmental engineering: Biological and chemical treatment*. Springer-Verlag.
11. Bureau of Safe Drinking Water, Department of Environmental Protection. (2014). *Wastewater treatment plant operator certification training—Module 8: Overview of advanced wastewater treatment processes*. The Pennsylvania State Association of Township Supervisors (PSATS).

7. ÇÖKTÜRME-SEDİMENTASYON

Çöktürme, su/atıksudan katı maddeleri uzaklaştırmak için kullanılan bir fiziksel temel işlemdir. Su arıtımında yerçekimi ve flokülant çöktürme olmak üzere iki çöktürme temel işlemi gerçekleşir. Yerçekimi ile çöktürme, atık sudaki parçacıkların yerçekimi nedeniyle atık sudan uzaklaştığı bir temel işlemdir. Bu tür çöktürme, atık sudan çökebilir katıları gidermek için kullanılır. Çöktürme temel işlemine kimyasal madde eklenmediğinde yerçekimi etkisiyle sudan ayrılıyorsa buna basit çöktürme denir. Flokülant çöktürme, atık sudaki parçacıkların floklar oluşturması işlemidir; floklar atık sudan çöken büyük parçacık kümeleridir. Bu çöktürme türü, atık sudan askıda katıları, çökebilir katıları ve kolloidal katıları gidermek için kullanılır (1).

Çöktürme Havuzları 3 grupta toplanabilir:

1. Yatay ve paralel çöktürme havuzları
2. Yatay ve radyal akımlı çöktürme havuzları
3. Düşey ve radyal akımlı çöktürme havuzları

Çöktürme havuzları derinliklerine göre de 2 gruba ayrılır:

1. Sığ çöktürme havuzları
2. Derin çöktürme havuzları

Plan olarak iki çeşit çöktürme havuzu vardır

1. Dikdörtgen planlı çöktürme havuzları
2. Dairesel planlı çöktürme havuzları

7.1. Çöktürmenin Tanımı ve Amacı

Çöktürme, askıdaki katı maddelerinin çöktürme yoluyla sudan uzaklaştırıldığı bir temel işlem olarak tanımlanır (1,2). Daha düşük yoğunluklu bir sıvıda asılı kalan tüm parçacıklar, yerçekiminin etkisi altında çökme eğilimindedir. Çökelme hızı parçacıkların şekline, boyutuna ve özgül ağırlığına, ayrıca sıvının viskozitesine, sıcaklığına ve durgunluğuna bağlıdır. İri ve ağır parçacıklar hızla çöker ve büyük tanklarda depolanarak uzaklaştırılabilir. Çapı 10 µm veya daha küçük olan ve yoğunluğu suyun biraz üzerinde olan ince parçacıklar, tek başına çöktürme yoluyla giderilemez. Bu parçacıklar, etkili parçacık boyutunu artırmak için kimyasal maddelerin eklenmesiyle pıhtılaşmayı gerektirir, bu da artan çökelme hızıyla sonuçlanır. Yüzey sularının arıtılmasında, pıhtılaştırmadan sonra ve filtrasyondan önce çöktürme işlemi uygulanır. Atık suların arıtılmasında kum tutucuların, birincil çöktürme tanklarının, ikincil veya son çöktürme tanklarının ve yerçekimi çamur yoğunlaştırıcılarının tasarımında çöktürme prensipleri uygulanır.

7.2. Su ve Atık Su Arıtmasında Çöktürmenin Önemi: Su arıtma tesislerinde suyun bulanıklığının mümkün olduğu kadar düşük seviyelere indirilmesi gerekmektedir. Bir atık su arıtma tesisinde, birincil çöktürme tankındaki çökelme, sonraki arıtma ünitelerinin yükünü azaltır. İkincil çöktürme tanklarındaki çöktürme, arıtılmış atık sudaki askıda katı maddelerin önemli kısmının uzaklaştırdığı için çok önemlidir; aksi halde atık suya ve daha sonraki proseslere taşınacaktır. Çamur yoğunlaştırıcılarda çöktürme, çamurun tuttuğu su miktarının azaltılmasında da çok önemlidir. Çamur

yoğunlaştıkça hacmi önemli ölçüde azalır ve bunun sonucunda daha küçük bir çamur çürütücü veya daha az çamur susuzlaştırma ekipmanı gerekir. Örneğin, %3'e kadar yoğunlaştırılmış %1'lik bir çamur, orijinal hacmin yaklaşık üçte birini kaplayacak ve böylece işlenecek çamurun miktarı %66'nın üzerinde azalacaktır.

7.3. Çöktürme Türleri

Çöktürme 4 farklı çöktürme şeklinde gerçekleşebilir, çöktürme türünü parçacıkların yapısına ve süspansiyondaki parçacıkların konsantrasyonuna bağlı olacaktır (3, 10).

Tip-1. Taneli/Ayrık çökme: Tanecikler kendi başlarına, yakınlarındaki tanecikler ile etkileşime girmeden çöklerler.

Tip-2. Flokülan çökme: Flokülan taneciklerin kütlelerin büyümesine ve daha yüksek bir oranla çökmelerine neden olur. Taneler çöklerken yumaklaşır ve dibe çöktükçe çökme hızları artar.

Tip-3. Bölgesel çökme: Birbirlerine göre sabit konumlarda bulunan tanecikler bir bütün şeklinde çökme eğilimi gösterirler.

Tip-4. Engelli-Sıkışmalı çökme: Taneciklerin konsantrasyonu çok yüksek bir noktaya ulaşır ve bu noktadan sonra çökme yalnızca yapının sıkıştırılması ile gerçekleşir.

Sudaki farklı askıda katı maddelerin çapları ve çöktürme hızları (m/s)Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Sudaki Farklı Askıda Katı Maddelerin Çöktürme Hızları

Parçacık çapı (μm)	1 m çöktürme için gerekli süre	Çöken maddeler
10,000	1.2 s	Çakıl
1,000	9 s	Kaba kum
100	2 dak	İnce kum
10	2 sa	Silt
1	6 gün	Bakteri
0.1	800 gün	Kil parçacıkları
0.01	250 yıl	Renk maddeleri

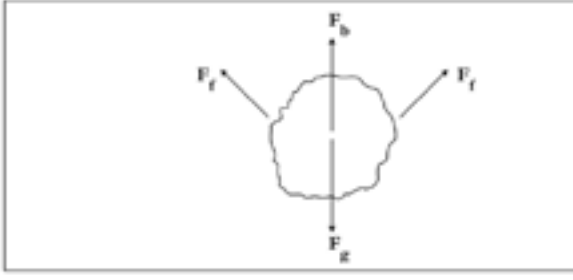
7.3.1. Tip 1 Taneli/Ayrık Çöktürme

Tip 1 katı maddelerin birbirinden bağımsız çöktüğü temel işlemdir, arıtma rejiminde ayrı bir parçacığın çökmesi, hem akışkanın hem de parçacığın özelliklerinin bir fonksiyonudur. Tanelerin çökme hızlarının bulunması: Ayrık/taneli çökmede taneler birbirini etkilemezler. Bu yüzden çökme sadece sıvının özelliklerinin ve tanenin karakteristiklerinin bir fonksiyonudur. Şekil 1.'de görüldüğü gibi sıvı içinde bulunan bir tanecik 3 kuvvetin etkisi altındadır.

1. Yerçekimi kuvveti (F_g)
2. Sıvının kaldırma kuvveti (F_b)
3. Sürtünme kuvveti (F_s)

Newton'un 2. Yasası gereği aşağıdaki Eşitlik yazılabilir:

$$m \frac{dv_s}{dt} = F_g - F_b - F_f \quad (1)$$



Şekil 1. Çöken bir tanecik üzerinde etkili olan kuvvetler (2).

Burada; v_s : taneciğin lineer çökme hızı; m : taneciğin kütlesi ve t : zamandır.

Yerçekimi kuvveti:

$$F_g = \rho V g \quad (2)$$

Burada; ρ : taneciğin yoğunluğu; V : tanecik hacmi ve g : yerçekimi ivmesidir.

Suyun kaldırma kuvveti:

$$F_b = \rho_s V g \quad (3)$$

Burada; ρ_s : sıvının yoğunluğudur.

Sürtünme kuvveti; taneciğin yüzey biçimi, büyüklüğü, hızı ve yoğunluğu ile viskozitenin bir fonksiyonudur. Sürtünme kuvveti:

$$F_f = \frac{C_D A \rho_s v_s^2}{2} \quad (4)$$

Burada; C_d : direnç katsayısı ve A : akışa dik istikamette taneciğin yüzey alanıdır. C_d Reynolds sayısına bağlı olarak değişir. (2), (3) ve (4) Eşitlikleri (1) eşitliğinde yazılırsa

$$m \left(\frac{dv_s}{dt} \right) = g(\rho - \rho_s)V - \frac{C_D A \rho_s v_s^2}{2} \quad (5)$$

elde edilir. İlk geçiş periyodundan sonra, hızlanma sıfır olur ve hız sabit kalır. Bu hız Eşitlik 5'ten elde edilebilir.

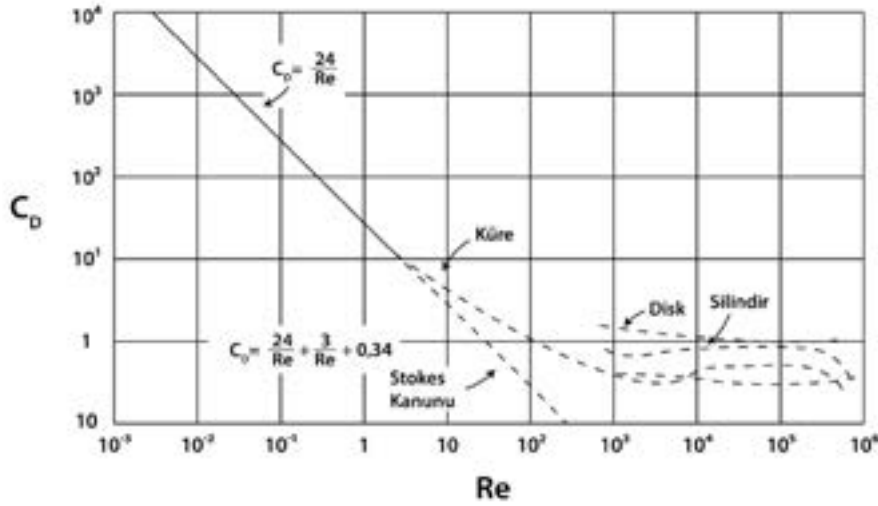
$$v_s = \left[\frac{2g(\rho - \rho_s)V}{C_D \rho_s A} \right]^{1/2} \quad (6)$$

$$v_s = \sqrt{\left(\frac{2g}{C_D}\right) \left(\frac{\rho - \rho_s}{\rho_s}\right) \left(\frac{V}{A}\right)} \quad (7)$$

C_D , direnç katsayısı, Reynolds (Re) sayısı ile değiştiğinden, C_D ile Re arasındaki bağıntıyı bulmak için çeşitli araştırmacılar tarafından birçok deney yapılmıştır. Değişik şekilli tanelerle yapılan bu deneylerin sonuçları Şekil 2’de görülmektedir.

Tablo 2. Re ile C_D arasındaki değişim.

Re	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	1
C_D	24.1×10^3	24.3×10^2	25.0×10^1	27.3
Re	10	10^2	10^3	10^4
C_D	36.9×10^{-1}	88.0×10^{-2}	45.9×10^{-2}	37.2×10^{-2}



Şekil 2. Farklı boyutlarda taneciklere ait direnç katsayıları (10).

Küre şekilli taneler için Re ile C_D arasındaki bağıntı, Fair/Geyer’e göre:

$$\text{Re} \leq 0.5 \text{ için } C_D = \frac{24}{\text{Re}} \quad (8)$$

$$0.5 \leq \text{Re} \leq 10^3 \text{ için } C_D = \left(\frac{24}{\text{Re}}\right) + \left(\frac{3}{\sqrt{\text{Re}}}\right) + 0.34 \quad (9)$$

$$10^3 \leq \text{Re} \leq 10^4 \text{ için } C_D = 0.4 \quad (10)$$

Küre şekilli taneler için:

$$V = \frac{\pi d^3}{6} \quad \text{ve} \quad A = \frac{\pi d^2}{4} \quad (11)$$

(7) eşitliği;

$$v_s = \sqrt{\left(\frac{4}{3}\right) \left(\frac{g}{24}\right) \text{Re} \left(\frac{\rho - \rho_s}{\rho_s}\right) d} \quad (12)$$

şeklinde yazılabilir. Burada; d: tanecik çapıdır. Küre şekilli taneciklerde, Reynold sayısının değişim aralıklarına göre aşağıdaki formüller kullanılabilir.

1. Re 0.5 için çökme hızının hesaplanması

Bu durumda $C_D=24/\text{Re}$ olduğundan;

$$v_s = \sqrt{\left(\frac{4}{3}\right) \left(\frac{g}{24}\right) \text{Re} \left(\frac{\rho - \rho_s}{\rho_s}\right) d} \quad (13)$$

Ayrıca Reynolds sayısı için;

$$\text{Re} = \frac{d\rho_s v_s}{\mu} \quad (14)$$

$$\text{Re} = \frac{dv_s}{\nu} \quad (15)$$

(14) veya (15) Eşitlikleri (13) de yazılarak:

$$v_s = \sqrt{\left(\frac{4}{3}\right) \left(\frac{g}{24}\right) \left(\frac{dv_s}{\nu}\right) \left(\frac{\rho - \rho_s}{\rho_s}\right) d} \quad (16)$$

$$v_s = \sqrt{\left(\frac{g}{18}\right) \left(\frac{d^2}{\nu}\right) \left(\frac{\rho - \rho_s}{\rho_s}\right)} \quad (17)$$

$$v_s = \left(\frac{g}{18}\right) \left(\frac{d^2}{\mu}\right) (\rho - \rho_s) \quad (18)$$

elde edilir. Bu Eşitlikler “Stokes Eşitlik” olarak bilinir. Stokes yasasına ve türbülanslı aralığa ait bölgeler grafik olarak da verilmiştir.

2. $0.5 < \text{Re} < 10^3$ aralığı için çökme hızının hesabı:

Bu aralıkta çökme hızının bulunabilmesi için, (9) Eşitlikten yararlanılır ve deneme yanılma yoluyla sonuca gidilir.

3. $10^3 < \text{Re} < 10^4$ aralığı için çökme hızının hesabı:

Bu değişim aralığında C_D sabittir ve 0.4 olarak alınır. (12) eşitliğinden,

$$v_s = \sqrt{\left(\frac{4}{3}\right)\left(\frac{g}{0.4}\right)\left(\frac{\rho - \rho_s}{\rho_s}\right)d} \quad (19)$$

$$v_s = \sqrt{3.3g\left(\frac{\rho - \rho_s}{\rho_s}\right)d} \quad (20)$$

elde edilir.

7.3.2. Süspansiyonların çökelme analizleri

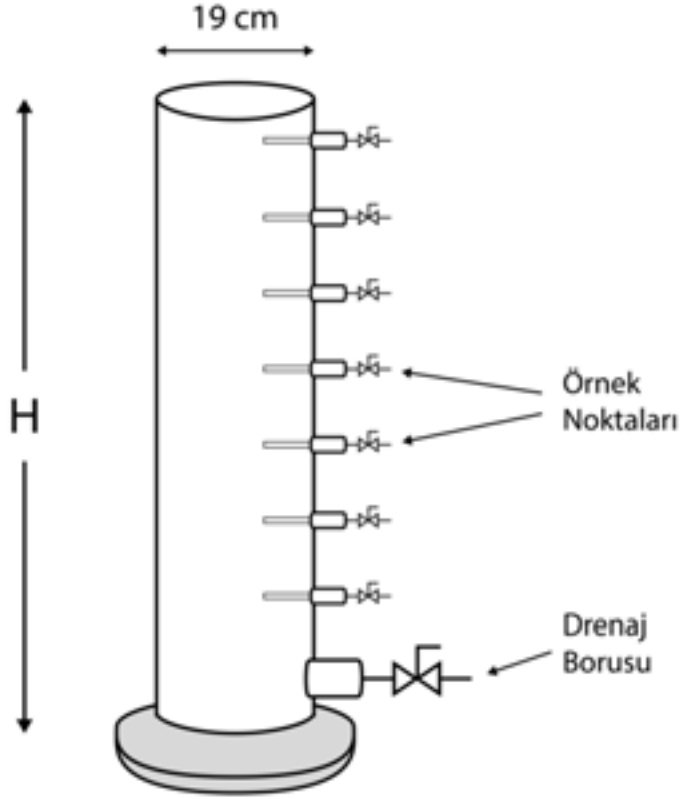
Bir kap içerisinde, çökmeye bırakılan tanelerin çökelme hızları, kabın duvarlarına yakın kısımda azalır. Çünkü duvara yakın kısımlarda sıvı hızı sıfırdır. Ancak, kabın çapı büyüdükçe bu etki ihmal edilebilecek seviyeye gelir. Tanecik çapı, silindir şeklindeki kabın çapının %1'inden daha küçükse duvar etkisi tamamen ihmal edilebilir. Çökeltim havuzlarının projelendirilmesinden önce laboratuvarında bir çökeltme deneyi yapılır. Böylece süspansiyonun çökelme karakteristikleri belirlenmiş olur. Bir süspansiyonun çökelme özellikleri, sadece süspansiyonun çökelme özelliğine değil, aynı zamanda, havuzun hidrolik karakteristiklerine de bağlıdır (4,5).

Laboratuvarında çökeltim deneyinin yapıldığı kaba “sakin çökeltim kolonu” denir. Silindir şeklindeki bu kap, deney sırasında konveksiyon akımlarını minimumda tutmak için, sabit sıcaklık banyosunda bulundurulur. Aksi takdirde kolon içindeki sıcaklık farkları, sakın çökelmeyi bozacaktır. Diğer taraftan, kolonun boyu, mümkünse havuz derinliğine eşit olmalıdır. Böylece bu kolonda yapılan deney, gerçek çöktürme havuzunun 1/1 ölçekli projelendirilmesine imkan verir.

Sakin çökeltim kolonundan birden fazla örnek alma noktasıyla, değişik derinliklerden örnek alınabilir (Şekil 3). Kolonun çapı, örnek alındığında, sıvı seviyesinin fazla alçalmaması için, yeteri kadar büyük olmalıdır. Deney başlangıcında, çökelme özellikleri belirlenmek istenen süspansiyonu tam olarak temsil eden örnek, kolona doldurulur. Süspansiyonun bütün kolon içinde üniform olarak dağılması sağlanır. $t=0$ anından itibaren belirli aralıklarla değişik derinliklerden alınan örneklerde, çökelme sırasında azalan herhangi bir indeks cinsinden ölçüm yapılır. Bu indeksler; süspansiyon madde, bulanıklık, BOİ gibi herhangi parametre cinsinden olabilir.

7.3.3. Çökelme hızlarına ait frekans dağılımının hesabı

Sakin çökelme kolonundaki çökelme analizleri, sadece 1 adet numune alma yeri için yapılabilir. Ancak birden fazla numune yeri ile çalışmak hem daha emniyetli sonuçlar alınmasına, hem de çökelme olayının hangi tip olduğunun karar verilmesine imkan sağlar (10). Aşağıdaki hesaplamalar sadece 1 nolu numune alma yeri için yapılmışsa da, bu yaklaşım diğer numune alma yerleri için de geçerlidir. Başlangıç konsantrasyonu $C_0=86$ mg/L olan bir süspansiyon ait sakın çökelme deneyi sonuçları Tablo 3’de verilmiştir.



Şekil 3.Çöktürme kolon testi (2).

Tablo 3. Sakin çökelme ile bir süspansiyonda yapılan çökelme deneyi sonuçları ($h_1=0.5$ m, $C_0=86$ mg/L) (10).

t (s)	0	900	1800	2700	3600	5400	7200
$V_s=h_1/t$ (mm/s)	□	0.556	0.278	0.185	0.139	0.093	0.069
C (mg/L)	86	57	25	8	3	1	0
$X=100 C/C_0$ (%)	100	66	29	9	4	1	0

Sakin çökelme kolonunun h_1 ve h_2 derinliklerinden aynı anda numuneler alınır.

$$(v_s)_1 = \frac{h_1}{t_1}; (v_s)_2 = \frac{h_2}{t_1} \quad (21)$$

Çökelme hızlarından daha büyük hiçbir tanecik bulunmayacaktır. Yani alınan numuneler, çökelme hızları $(v_s)_1$ veya $(v_s)_2$ den daha küçük olan tanecikleri içerirler. $t=0$ anında süspansiyonun konsantrasyonu C_0 , $t=t_1$ anında ise C ile gösterilirse, 1 nolu numune alma yerinden alınan numunede, çökelme hızı $(v_s)_1$ den küçük olan taneciklerin ağırlığının, süspansiyondaki bütün taneciklerin ağırlığına oranı;

$$x = \frac{C}{C_0} \quad (22)$$

şeklinde ifade edilebilir.

Örnek olarak, 1800 saniye geçtikten sonra, 1 nolu yerden alınan numune 25 mg süspansiyon madde içermektedir. Bu numunedeki, taneciklerin çökme hızları 0.278 mm/s den azdır

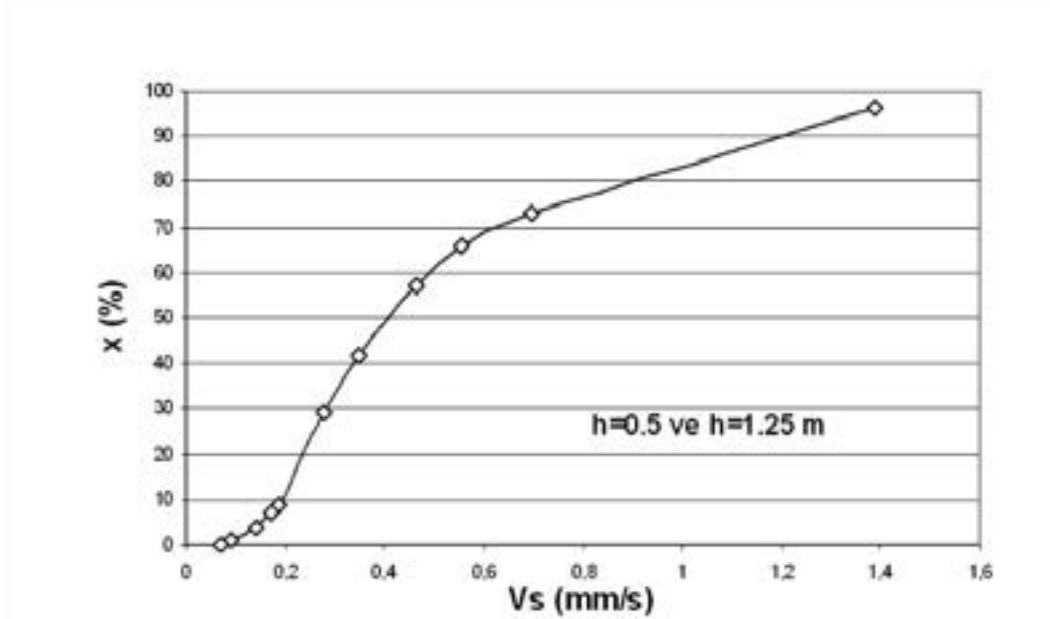
$$(v_s)_1 = \frac{h_1}{t_1} = \frac{0.5}{1800} = 0.278 \times 10^{-3} \text{ m/s} = 0.278 \text{ mm/s}$$

Ayrıca, 86-25=61 mg katı madde çökmüştür. Buna göre;

$$100 \frac{C}{C_0} = 100 \frac{25}{86} = \%29$$

bulunur.

Tablo 3' de verilen sonuçlarla, v_s çökme hızları apsiste, x değerleri ordinatta işaretlenerek bir grafik çizilir. Bu grafiğe, çökme hızlarına ait “frekans dağılımı eğrisi” denilir. Farklı numune alma yerleri için işaretlenen noktalar, aynı eğri üzerine düşüyorsa, bu tip çökmeye, “taneli çökme” denir. Noktalar aynı eğri üzerine düşmüyorsa, çökmeye “Flokülant çökme” denir.



Şekil 4. Çökme hızlarına ait frekans dağılımı eğrisi (2, 10, 12).

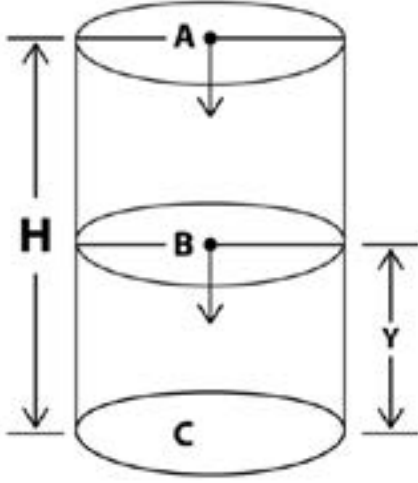
7.3.4. Çökelen toplam madde miktarının bulunması

Bir t zamanı sonunda H yüksekliğinde bir kolonun tabanına çökelen toplam madde miktarını bulmak için, su yüzeyinde bulunan ve t zamanı sonunda tabanına ulaşan tanecikleri temel almak gerekir. Bu tanecikleri çökme hızları $(V_s)_0$ olsun. Bu hızı Eşitlik 23 ile hesaplayabiliriz:

$$(v_s)_0 = \frac{H}{t} \quad (23)$$

$t=0$ anında yüzeyden veya kabın herhangi bir yüksekliğinden itibaren çökmeye başlayan yani $(v_s)_0$ ve $v_s > (v_s)_0$ olan tanelerin tabana ulaşabilmesi için kabın belirli bir yüksekliğinde bulunması gerekir. Yüzeyden itibaren çökmeye başlayan bu tanecikler tabana ulaşamazlar. Şekil 4' den görüldüğü gibi $v_s < (v_s)_0$ olan taneciklerin çökme hızları;

$$v_s = \frac{y}{t} \quad (24)$$



Şekil 5. Taneciklerin tabana ulaşmasında yer değişimleri (11).

Taneciklerden t süresi sonunda, ancak $y=v_s t$ yüksekliğinden harekete geçenlerin, kabın tabanına ulaşabilecekleri anlaşılır. Yani, bu taneciklerin ancak Şekil 5'de taralı bölge içerisinde bulunanları, t zamanı sonunda tabana ulaşacaklardır. Sonuç olarak $v_s < (v_s)_0$ olan taneciklerden, çökebilenlerin oranı;

$$\frac{BC}{AC} = \frac{y}{H} = \frac{v_s t}{(v_s)_0 t} = \frac{v_s}{(v_s)_0} \quad (25)$$

şeklinde bulunabilir. $v_s < (v_s)_0$ olan bütün taneciklerin sudan ayrılabilenlerin yüzde oranı, Şekil 4'de verilen frekans dağılımı eğrisinin üzerinde kalan alanı bulmakta hesaplanabilir. Bu alan da integral ile

$$\int_{x=0}^{x=x_0} \frac{v_s}{(v_s)_0} dx \quad (26)$$

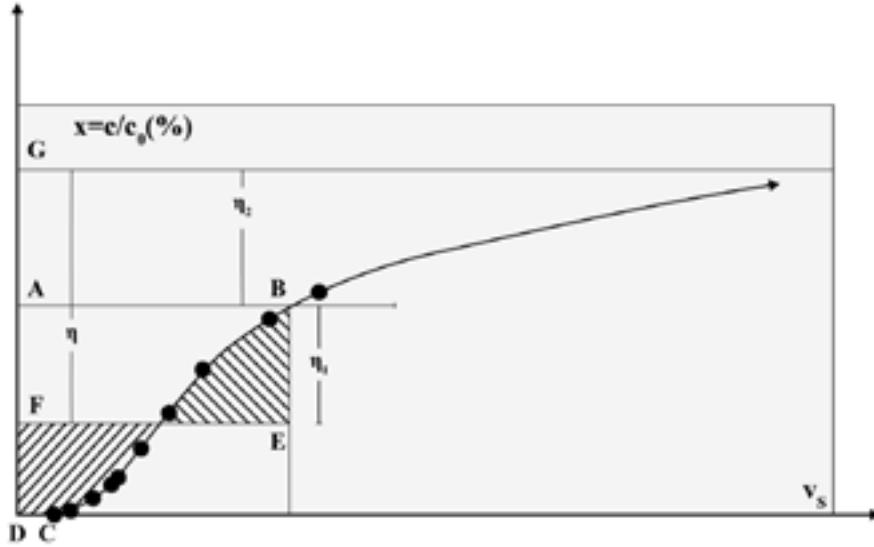
bulunur. Bu değere, çökme hızı $v_s > (v_s)_0$ olan taneciklerin çökme oranı da eklenirse toplam çökme verimi hesaplanmış olur. Çökme verimi; çökelen madde miktarının, başlangıçtaki mevcut madde miktarına yüzde oranıdır ve η ile gösterilir. $v_s < (v_s)_0$ çökme hızına sahip taneciklerin, toplam madde miktarına yüzde oranı x_0 ise, çökme hızı $v_s > (v_s)_0$ olan taneciklerin yüzde oranı $(1-x_0)$ olur. Buna göre toplam verim;

$$\eta = (1 - x_0) + \int_{x=0}^{x=x_0} \frac{v_s}{(v_s)_0} dx \quad (27)$$

şeklinde yazılabilir. $(v_s)_0$ sabit olduğundan

$$\eta = (1 - x_0) + \frac{1}{(v_s)_0} \int_{x=0}^{x=x_0} v_s dx \quad (28)$$

şeklinde de yazılabilir. (28) eşitliğindeki integral ifadesi, $(v_s)_0$ 'a bağlı olarak frekans dağılımı eğrisi üzerinde kalan ABCD alanını gösterir (Şekil 6).



Şekil 6. $(v_s)_0$ 'a bağlı olarak frekans dağılımı eğrisi (10, 14).

ABCD alanı, EF doğrusunu çizerek oluşturulan, ABEF alanına eşittir. Yani,

$$\int_{x=0}^{x=x_0} v_s dx = \overline{ABBE} \quad (29)$$

yazılabilir. $(v_s)_0 = \overline{AB}$ olduğundan;

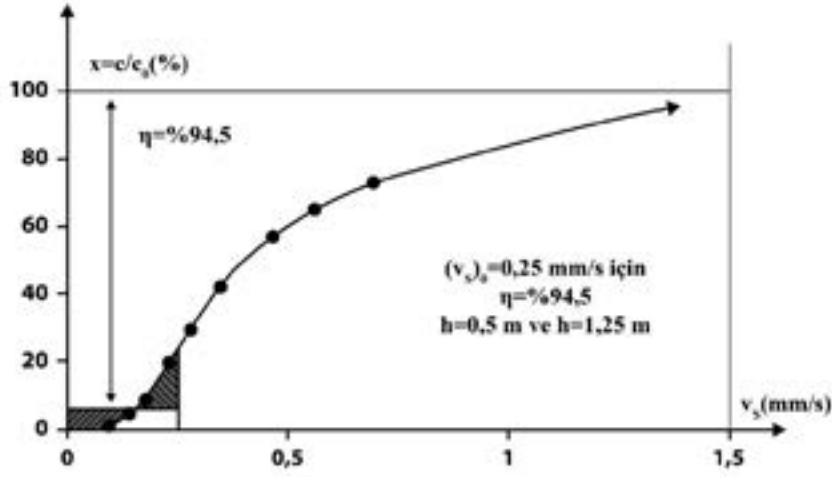
$$\eta_1 = \frac{1}{(v_s)_0} \int_{x=0}^{x=x_0} v_s dx = BE = AF \quad (30)$$

olur. O halde integral ifadesi ABEF dikdörtgeninin yüksekliğini ifade eder. Frekans dağılımı eğrisinde $(v_s)_0$ dikkate alınarak ABCD alanı oluşturulur. Bu alana eşit alanlı bir dikdörtgen meydana getirmek üzere, taralı alanlar birbirine eşit olacak şekilde doğrusu çizilir. ABEF dikdörtgeninin yüksekliğinden $v_s < (v_s)_0$ çökeltme hızlarına sahip taneciklerin çökeltme verimi (η_1) bulunmuş olur. Bu değere $v_s > (v_s)_0$ çökeltme hızlarına sahip taneciklerin çökeltme oranları;

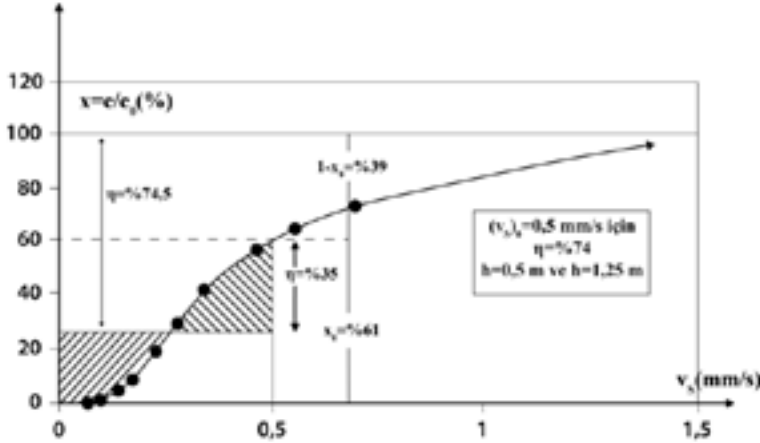
$$\eta_2 = \overline{GA} \quad (31)$$

değeri de ilave edilirse, toplam verim hesaplanmış olur.

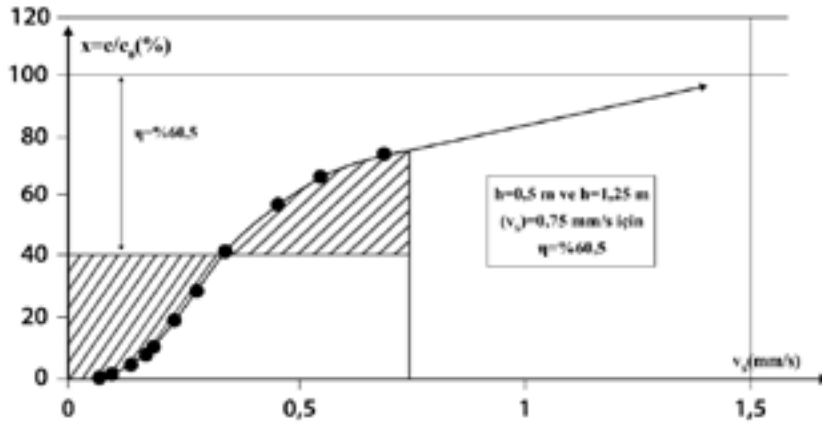
Süspanse maddelerin sudan ayrılma oranları $(v_s)_0$ 'ın (yüzeysel hidrolik yük) bir fonksiyonudur. Şekil 4'de verilen frekans dağılımı eğrisinden yararlanarak değişik $(v_s)_0$ değerleri için η hesaplanmıştır (Şekil 7-12).



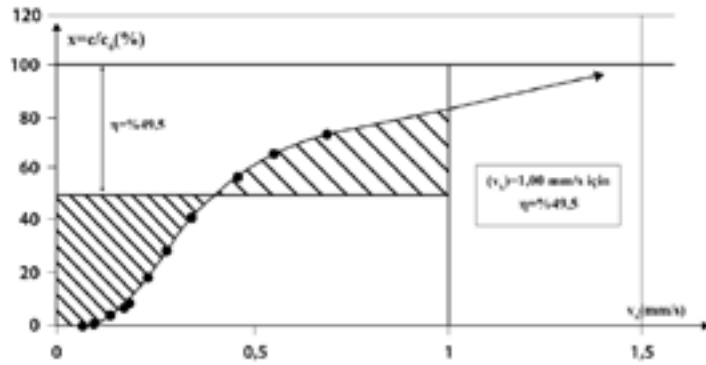
Şekil 7. Çökeltme veriminin bulunması (10).



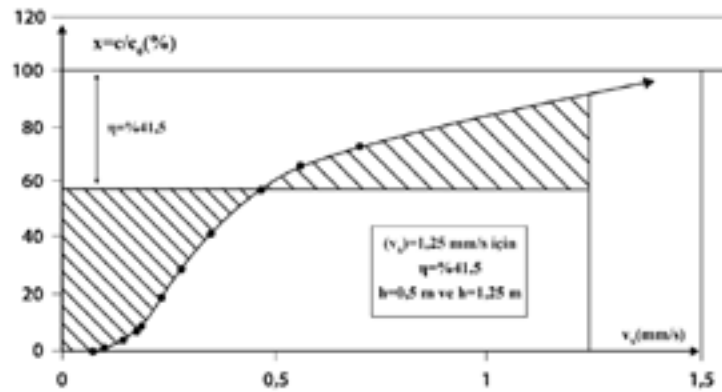
Şekil 8. Çökeltme veriminin bulunması $((v_s)_0=0.5 \text{ mm/s})$ (10).



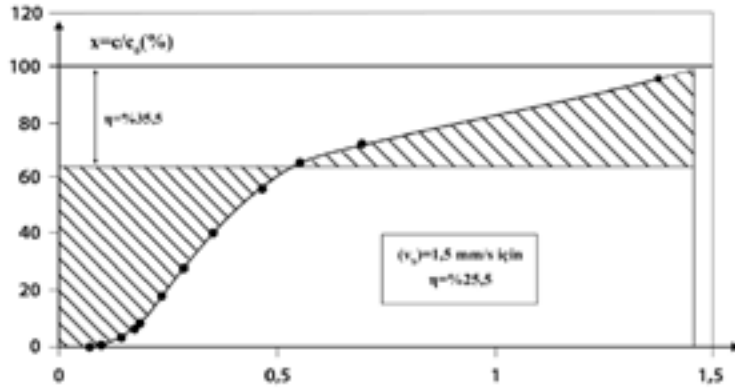
Şekil 9. Çökelme veriminin bulunması ($(v_s)_0=0.75$ mm/s) (10).



Şekil 10. Çökelme veriminin bulunması ($(v_s)_0=1.0$ mm/s) (10).



Şekil 11. Çökelme veriminin bulunması ($(v_s)_0=1.25$ mm/s) (10).

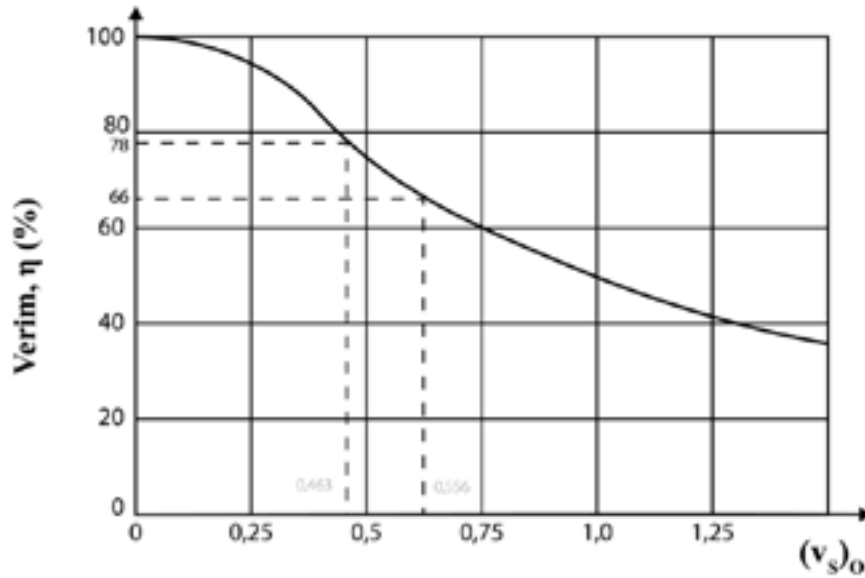


Şekil 12. Çökelme veriminin bulunması ($(v_s)_0=1.5$ mm/s) (10).

Tablo 4. Değişik $(v_s)_0$ hızları için bulunan değerleri (10, 15).

$(v_s)_0$ (mm/s)	0.25	0.50	0.75	1.00	1.25	1.50
η (%)	94.5	74.5	60.5	49.5	41.5	36.5

Tablo 4’de verilmiş olan değerlerle bir grafik çizilirse, yüzeysel hidrolik yük arttıkça, çökelme veriminin azaldığı görülür (Şekil 13).



Şekil 13. Yüzeysel hidrolik yük, $(v_s)_0$ ile çökelme veriminin değişimi (2).

7.3.5. Sürekli akımlı havuzlarda taneli çökelme

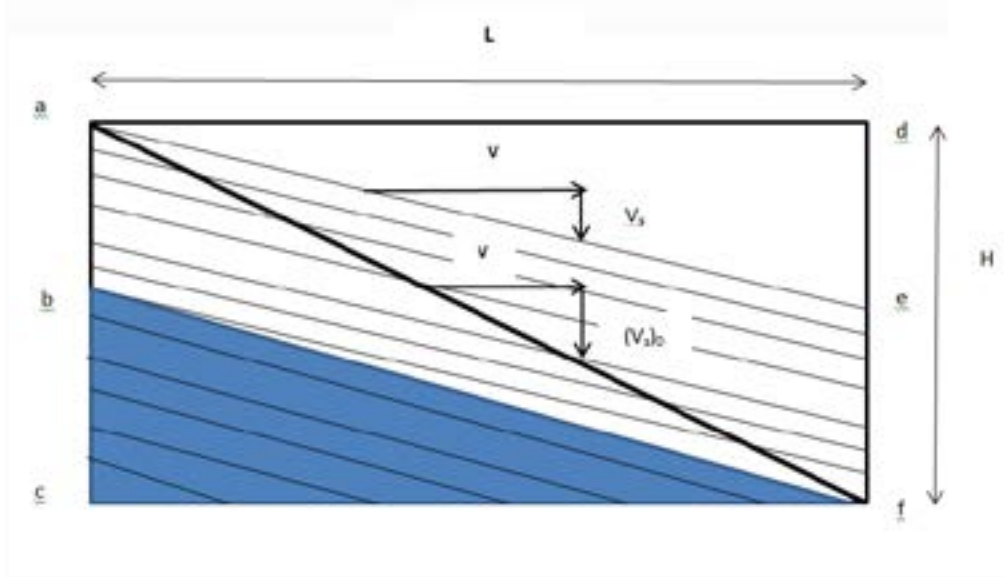
Hazen ve Camp, ideal bir çökelme havuzunda, taneli çökelmeyi tanımlamak üzere, aşağıdaki kabullere bağlı olarak bağıntı geliştirilmiştir;

1. İdeal bir çökeltim havuzunda tanecikler ve hız vektörleri, havuz kesit alanı üzerinde eşit olarak dağıtılmıştır.
2. Her çaptaki taneciklerin konsantrasyonu, çökeltme bölgesinin giriş ucundaki düşey bir kesit üzerinde bütün noktalarda aynıdır.
3. Dibe ulaşan herhangi bir tanecik, etkili bir şekilde uzaklaşmış olur.

İdeal bir havuzdaki çökeltme, sakin çökeltme kolonundakine benzer şekilde olur. Bu nedenle, sakin çökeltmedeki verileri kullanarak, havuz içinde çökeltme bölgesinin herhangi bir noktasındaki konsantrasyonu hesaplamak mümkündür. Sürekli akımlı havuzlar başlıca 4 bölgeden meydana gelir.

1. Giriş Bölgesi: Bu bölgedeki süspanse madde havuzun kesiti üzerinde üniform olarak yayılır.
2. Çökme bölgesi: Taneciklerin akış halindeki suyun içinden çökerek ayrıldıkları bölgedir.
3. Çamur bölgesi: Çöken çamurun toplandığı ve uygun bir şekilde deşarj edildiği bölgedir.
4. Çıkış bölgesi: Suyun, havuz dışına alındığı bölgedir.

Taneli çökeltmenin olduğu yatay akışlı dikdörtgen bir havuzda, taneciklerin izlediği yörüngeler Şekil 14’de verilmiştir. Şekil 14’de görüldüğü gibi, hareketli bir sıvı içinde çökelen bir tane, kendi çökeltme hızı ile kendisini çevreleyen sıvı hızının vektörel toplamı doğrultusunda hareket eder. Dikdörtgen planlı, ideal bir çökeltim havuzunda çökeltme bölgesine giren bütün taneciklerin yörüngeleri doğru çizgilerden ibarettir. A noktasından havuza giriş yapan ve çökeltme hızı $(v_s)_0$ veya $v_s > (v_s)_0$ olan bütün tanecikler, çıkış bölgesine kadar, tabana ulaşmış olurlar. Buna karşılık $v_s < (v_s)_0$ olan taneciklerin tabana ulaşmaları, havuz giriş noktasına bağlıdır.



Şekil 14. İdeal yatay akışlı havuzlarda taneciklerin yörüngeleri (10).

Şekil 14’den görüldüğü gibi ancak bc düşey doğrultusunda giriş yapan tanecikler tabana ulaşabilirler. Yani, aynı sakin çökeltme kolonunda olduğu gibi taneciklerin sudan ayrılımları çökeltme hızlarına ve bulundukları yüksekliğe bağlıdır. $v_s < (v_s)_0$ olan taneciklerin ayrılma oranı, aynen sabit çökeltme kolonunda olduğu gibi;

$$\frac{BC}{AC} = \frac{v_s}{(v_s)_0} \quad (32)$$

şeklinde verilebilir. Sürekli akımlı bir havuzda, suyun havuzda kalma süresi, yani alıkonma süresi;

$$t = \frac{V}{Q} \quad (33)$$

olduğuna göre, havuzun alanı A, yüksekliği H, genişliği b, uzunluğu L, debi Q olmak üzere;

$$t = \frac{AH}{Q} \quad (34)$$

yazılabilir. Sakin çökeltme kolonunda;

$$(v_s)_0 = \frac{H}{t} = \frac{H}{\frac{AH}{Q}} \quad (35)$$

$$(v_s)_0 = \frac{Q}{A} \quad (36)$$

yazılabilir. Burada $(v_s)_0$ 'a "yüzeysel hidrolik yük" adı verilir. Bu değer, çökeltme havuzunun plandaki birim alanına düşen debi olup, hız boyutundadır. Bir çökeltim havuzundaki, çökeltme verimi (η) , $(v_s)_0$ 'a bağlıdır. (Şekil 13) $(v_s)_0$ 'da, debi ve havuzun yüzey alanına bağlıdır. Buna göre, havuzun H derinliğinin artırılması çökeltme verimini etkilemez. Derinlik arttıkça, $t = H/(v_s)_0$, bekleme süresi artar. Taneli çökeltmede bekleme süresinin çökeltme verimi üzerine bir etkisi yoktur.

(36) eşitliğinden görüldüğü gibi, havuzun yüzey alanı (A), çökeltme verimini etkileyecektir. Şekil 14'e göre $(v_s)_0$ küçüldükçe çökme verimi (η) büyür. (36) eşitliğine göre de, havuz alanı (A) büyüdükçe, $(v_s)_0$ küçüleceğine göre, çökeltme verimi de artar. Özellikleri Tablo 3 ve 4' de verilen süspansiyonun, $Q=0.5 \text{ m}^3/\text{s}$ debi ile farklı yüzey alanlarına sahip havuzlarda çöktürülmesi halinde, çökeltme veriminin nasıl değiştiğini hesaplayalım. $A=1000 \text{ m}^2$;

$$(v_s)_0 = \frac{0.5}{1000} = 0.5 \times 10^{-3} \text{ m/s} \quad (36a)$$

Bu yüzeysel hidrolik yük değerine karşılık gelen, η , Şekil 14'den $0.745 \cong 0.75$ olarak bulunur. Benzer şekilde A değerleri için η değerleri bulunmuş ve Tablo 5'de bulunan sonuçlar verilmiştir. Bu değerler ile A arasında çizilen grafik Şekil 15'de görülmektedir.

Tablo 5. Yüzey alanı ile çökeltme verimi arasındaki değişim (13).

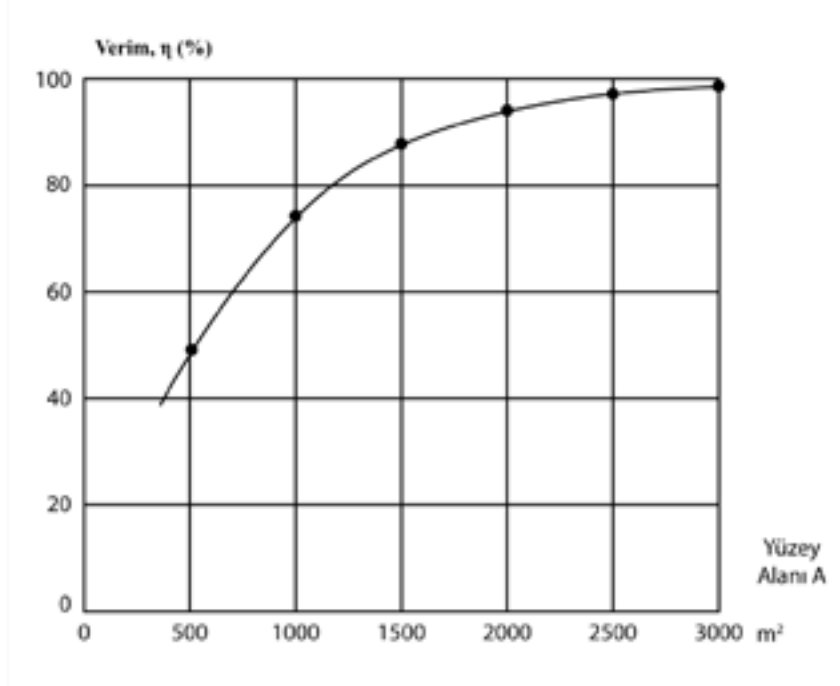
A (m ²)	500	1000	1500	2000	2500	3000
$(v_s)_0$	1.0	0.5	0.333	0.25	0.20	0.167
η	49.5	74.5	88	94.5	97	99

Şekil 15’den görüldüğü gibi, A’nın biraz arttırılması, η ’nın birdenbire artmasına neden olur. Ancak, büyük η değerlerinde, A’yı fazla arttırmanın bir faydası yoktur.

7.3.6. Çökelen Madde Miktarının Tayini

Çamur tahliye tertibatı projelendirilirken, tanelerin tabana nasıl çökeldiklerinin bilinmesi gerekir. Bir havuzda birim alana, birim zamanda çöken madde miktarı;

$$a = \frac{QC_0\eta}{bl} \quad (37)$$



Şekil 15. Çökeltme veriminin, havuzun yüzey alanı ile değişmesi (9,10).

Burada; a: birim alana çökelen madde miktarı; Q: debi; C_0 : giriş konsantrasyonu; b: havuz genişliği ve l: çökeltmenin olduğu havuz uzunluğudur.

$l=L$ alınırsa, havuzun bütün tabanına zaman biriminde çökelen madde miktarı elde edilir. Taneciklerin dibe ulaşma süreleri, t bekleme sürelerine eşit olduğundan sıvının akış süresi için;

$$t = \frac{l}{v} \quad (38)$$

$$t = \frac{L}{v} \quad (39)$$

yazılabilir. Burada; l veya L sıvının aldığı yol ve v sıvı akış hızıdır.

$$(v_s)_l = \frac{H}{t} \text{ veya } (v_s)_0 = \frac{H}{t} \quad (40)$$

Bu Eşitliklerdeki t veya T yerine (38) ve (39) Eşitliklerindeki eşitleri yazılırsa;

$$(v_s)_l = \frac{H}{\frac{1}{V}} ; (v_s)_0 = \frac{H}{\frac{L}{V}} \quad (41)$$

elde edilir. H'lar çekilip (40) ve (41) eşitlenirse;

$$H = (v_s)_l \left(\frac{1}{V} \right) = (v_s)_0 \left(\frac{L}{V} \right) \quad (42)$$

$$(v_s)_l = \left(\frac{L}{1} \right) (v_s)_0 \quad (43)$$

yazılabilir. Diğer taraftan $(v_s)_0 = Q/A$ olduğundan;

$$(v_s)_l = \left(\frac{L}{1} \right) \left(\frac{Q}{A} \right) \quad (44)$$

$$(v_s)_l = \left(\frac{L}{1} \right) \left(\frac{Q}{bL} \right) \quad (45)$$

$$(v_s)_l = \frac{Q}{b1} \quad (46)$$

$$(v_s)_0 = \frac{Q}{bL} \quad (47)$$

elde edilir.

7.3.7. Dikdörtgen Planlı Havuzlarda Reynolds Sayısı ve Akım Rejimi

Sıvı hareketi türbülans olursa, tanecik yörüngeleri doğru çizgiler olmaktan çıkar.

Reynolds sayısı aşağıdaki formülle verilir;

$$Re = \frac{vR}{\gamma} \quad (48)$$

Burada; v: yatay sıvı hızı ve R: hidrolik yarıçaptır.

Dikdörtgen bir havuzda Reynolds sayısı aşağıdaki formülle verilir;

$$Re = \left(\frac{Q}{v} \right) \left(\frac{1}{2H + b} \right) \quad (49)$$

olur. $V=1.31 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ alınırsa, akımın laminar olabilmesi için;

$$Re = \left(\frac{Q}{1.31 \times 10^{-6}} \right) \left(\frac{1}{2H + b} \right) < 2000 \quad (50)$$

$$Q \leq 2.62 \times 10^{-3} (2H + b) \quad (51)$$

olmalıdır. Burada; H: havuz derinliği ve b: havuz enidir.

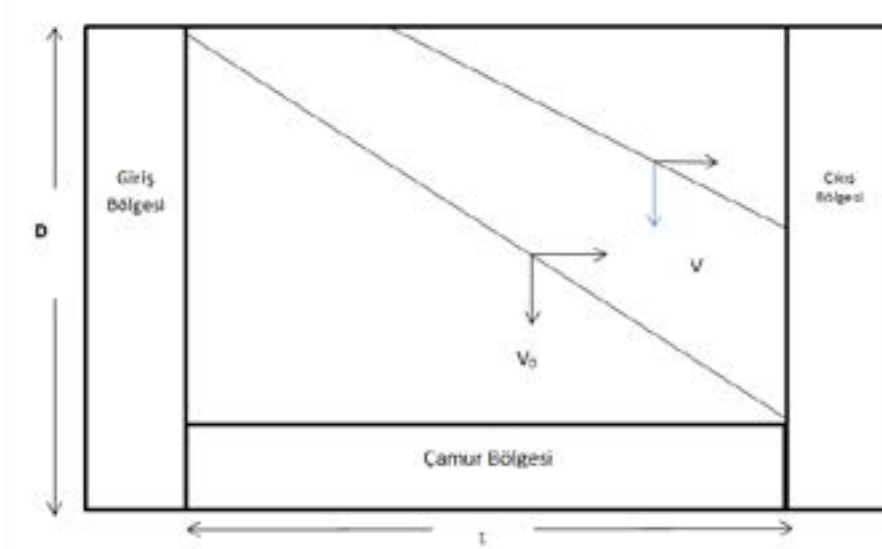
Bu şartın sağlanması için havuzun derin, geniş ve kısa olması gerekir. Ancak o zaman da akımın stabilitesi bozulur.

7.4. Flokülant Çökelme

Endüstriyel sulardaki süspanse katılar genellikle ayrı tanecikler olarak tanımlanamaz. Tanecikler arasında yumaklaşmaya (flokülasyona) neden olan etkileşimler varsa, münferit tanecikler bir araya gelerek daha büyük parçacıklar oluşturur ve birlikte çökerler. Bu nedenle, çökelme havuzunun derinliğinin fazla olması, taneciklerin birbiriyle daha fazla temas etmesini sağlar. Böylece, yüzeysel hidrolik yükün yanı sıra sıvının ve taneciklerin özellikleri kadar havuz derinliği de çökelmeyi etkileyen önemli bir faktör haline gelir. Bu da alıkonma süresinin kritik bir öneme sahip olduğunu gösterir.

Çökme hızı üzerine flokülasyonun etkisini ifade eden yeterli ve genel geçer bir formülasyon henüz geliştirilmemiştir. Bu nedenle, flokülant çökelmenin değerlendirilmesinde atık suyun özelliklerinin ayrıntılı biçimde incelenmesi gerekmektedir.

Flokülant çökelmede, sürekli akımlı çöktürme havuzlarında taneciklerin izlediği yörünge doğrusal değildir. Çökme hızı arttıkça, taneciklerin yörüngesi eğrisel bir biçim alır.



Şekil 16. Sürekli akımlı çöktürme havuzunda taneciklerin izlediği yol (2, 10).

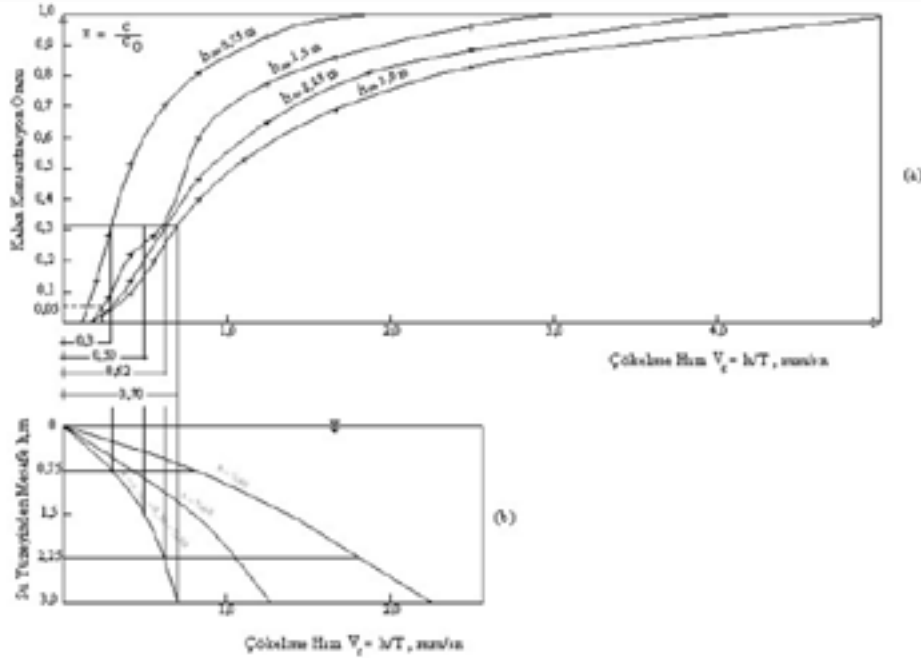
Flokülant çökelmenin laboratuvar incelenmesinde sakın çökelmedeki gibi bir silindir kullanılır. Silindirin derinliği, orijinal havuza verilecek olan derinlikten biraz daha fazla tutulur. Silindirin boyu 300 cm, çapı 15 cm olursa genellikle uygun sonuçlar alınmaktadır. Numune alma yerleri de 60 cm aralıklarla yerleştirilmelidir. Ayrı tanelerin çökelmesinde olduğu gibi, burada da çeşitli derinliklerden

çeşitli zamanlarda alınan numunelerde, azalan herhangi bir parametre ölçülür. Tablo 6’da flokülant çökelmeye ait bir deneyin sonuçları verilmiştir.

Tablo 6. Flokülant bir süspansiyonun çökeltme deneyi sonuçları (10).

Başlangıçtan itibaren geçen süre, t (s)	Su yüzeyinden itibaren ölçülen derinlik							
	h=0.75 m		h=1.5 m		h=2.25 m		h=3.0	
	$x=C/C_0$	$v_s=h/t$ (mm/s)	$x=C/C_0$	$v_s=h/t$ (mm/s)	$x=C/C_0$	$v_s=h/t$ (mm/s)	$x=C/C_0$	$v_s=h/t$ (mm/s)
0	1.000	-	1.000	-	1.000	-	1.000	-
600	0.930	1.250	0.960	2.500	0.980	3.750	0.990	5.000
900	0.810	0.833	0.860	1.667	0.885	2.500	0.895	3.333
1200	0.705	0.625	0.775	1.250	0.810	1.875	0.830	2.500
1800	0.515	0.414	0.600	0.833	0.650	1.250	0.690	1.667
2700	0.280	0.278	0.280	0.555	0.465	0.833	0.530	1.111
3600	0.135	0.208	0.220	0.417	0.310	0.625	0.400	0.833
5400	0.030	0.139	0.080	0.278	0.133	0.417	0.200	0.556
7200	0.015	0.104	0.030	0.208	0.060	0.313	0.095	0.417

Süspansiyonun başlangıç konsantrasyonu 86 g/m³tür. Tablo 6’da verilen değerler ile Şe görülen eğriler elde edilir. Bu eğrilerden anlaşıldığı üzere, Flokülant çökeltme, her bir numune alma yeri için ayrı bir eğri elde edilir.



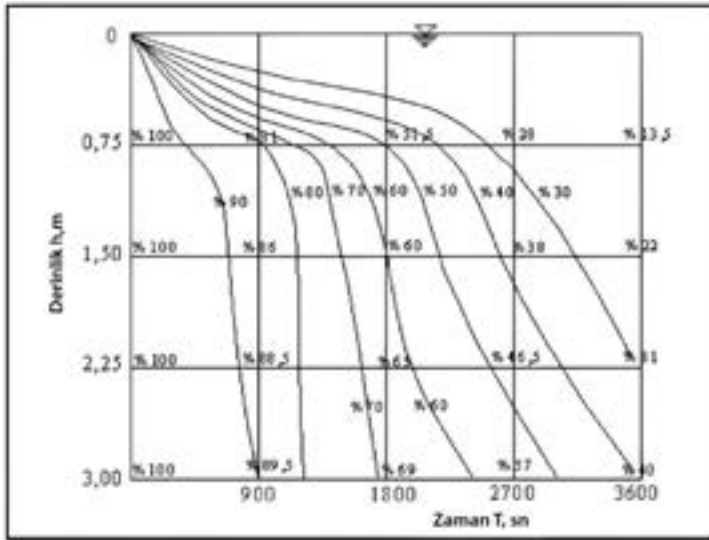
Şekil 17. (a). Flokülant bir çökeltme çeşitli derinliklerden alınan numunelere ait çökeltme eğrisi (b). Çökeltme hızının derinlikle artması (9, 10).

Taneli çökeltme bir taneciğin çökme hızı sabit olmasına karşılık gelen Şekil 17 (b)’den görüldüğü gibi çökeltme, derinlikle birlikte gittikçe çökme hızı artmaktadır. O halde flokülant çökeltme h/t

oranı hakiki v_s çökme hızını değil, gösterge çökme hızını gösterir. Flokulant süspansiyonlarda çökme verimini bulmak için, çökme deneyinden elde edilen sonuçlar değişik şekillerde değerlendirilebilirler.

7.4.1. Flokulant Çökmede Eş-Çökme Eğrilerinden Yararlanarak Çökme Veriminin Bulunması

Yöntem 1: Tablo 6 'da verilen sonuçlar yardımıyla önce, eşit konsantrasyon eğrileri çizilir. Bunun için Şekil 18' de görüldüğü gibi ordinat derinlik ve apsis zamanı göstermek üzere çizilen bir skala üzerinde, kesim noktaları üzerine $x=C/C_0$ değerleri yazılır. Daha sonra bu noktalarda konsantrasyonlar arasından %10, 20, 30 gibi değerler için enterpolasyon yapılır. Konsantrasyon değerlerine mümkün olduğu kadar uyacak şekilde eğriler geçirilir. %81 ve %51.5 konsantrasyonlarına karşılık gelen A ve B noktaları arasından %60, %70 ve % 80 eğrileri çizilir.



Şekil 18. Eşit konsantrasyon eğrilerinin geçirilmesi (2).

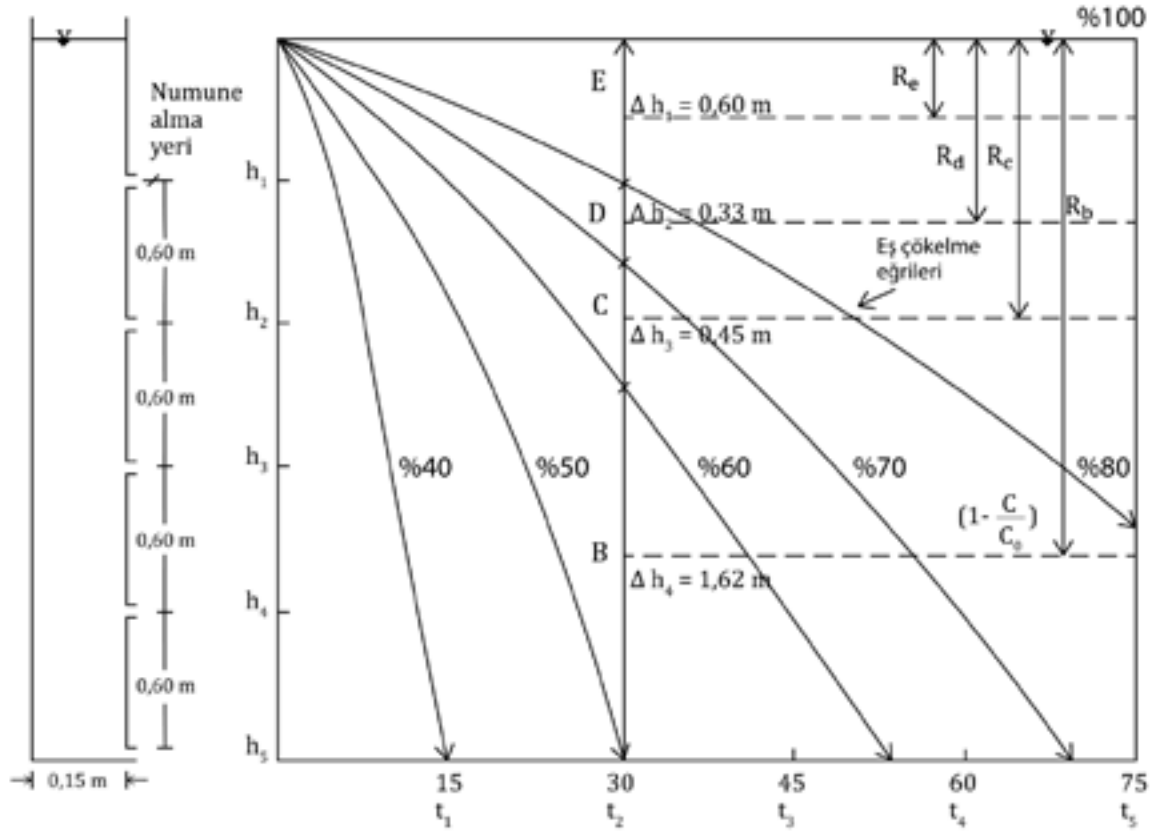
Çökme verimini bulmak için, bekleme süresine karşılık gelen, dik çizginin konsantrasyon eğrilerini kestikleri noktalar arasındaki Δh_1 ve Δh_2 mesafeleri şekil üzerinden ölçülür. Sonra bunların havuz derinliğine oranları bulunur. Bu oranlar, ölçülen mesafelerin kesiştiği eş çökme eğrilerine ait yüzdelerin ortalamaları ile çarpılır (Şekil 18). Bu hesabı, aşağıda verilen şekilde formüle etmek mümkündür;

$$\eta = \left(\frac{\Delta h_1}{H} \frac{x_1 + x_2}{2} \right) + \left(\frac{\Delta h_2}{H} \frac{x_2 + x_3}{2} \right) + \dots \dots \dots + \quad (52)$$

Burada; $\Delta h_1, \Delta h_2$..: eş konsantrasyon eğrileri arasındaki mesafeler; x_1, x_2 ..: kalan konsantrasyon oranları (eğrilerin üzerindeki değerler) ve H: havuz derinliğidir.

Yöntem 2: Bu yöntemde eş çökme eğrileri arasında kalan ve bekleme süresine karşılık gelen, düşey çizgi üzerindeki doğru parçalarının orta noktaları bulunur ve bunların su yüzeyine olan mesafeleri dikkate alınır. Şekil 19'da bu noktalar işaretlenmiş ve B, C, D harfleriyle gösterilmiştir. Çökme verimi aşağıdaki formülle hesaplanabilir;

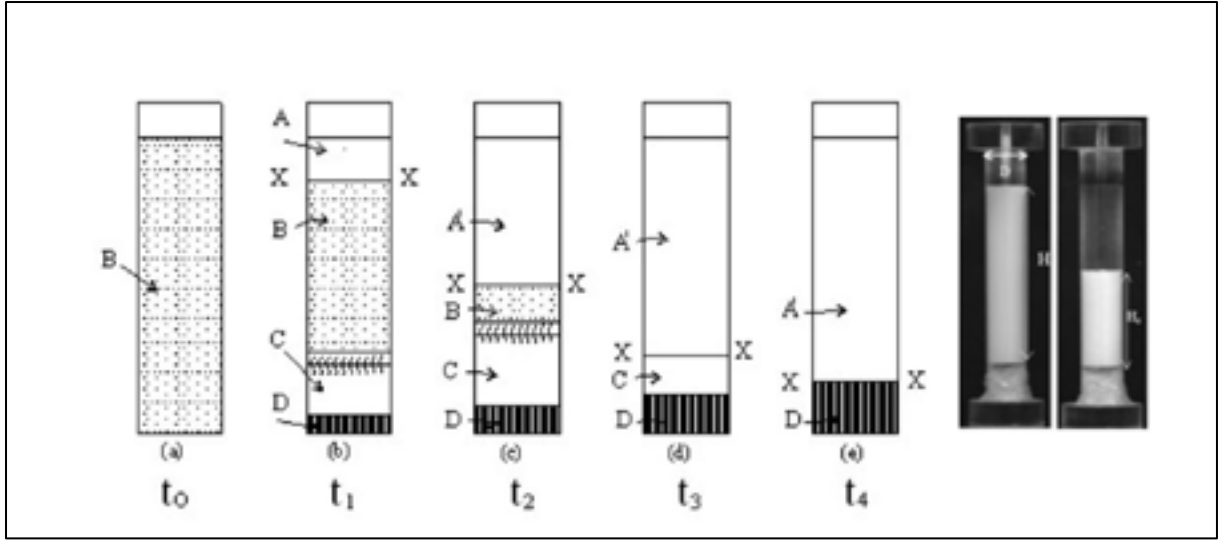
$$\eta = x_A + \frac{R_B}{H}(x_B - x_A) + \frac{R_C}{H}(x_C - x_B) + \frac{R_D}{H}(x_D - x_C) + \dots \quad (53)$$



Şekil 19. Flokülant çökeltmede çökeleme veriminin hesabı (6, 10).

7.5. Bölgesel çökeltme

Aktif çamur ve yumaklaştırılmış süspansiyonların çökmesi, bölgesel çökeltme şeklinde meydana gelir. Bölgesel çökeltme türü, yaklaşık 0.5 g/L den daha fazla katı konsantrasyonlarında gerçekleşir. Tanecikler, çamur ile sıvı arasında kesin bir ara yüzey oluşturarak blok halinde çökerler. Bu ara yüzey, kesikli çökeltme deneylerinde gözlenebilir. Başlangıçta bütün süspansiyon, üniform bir konsantrasyona sahiptir. Bölgesel çökeltme ve sıkışma olayı, yüksek konsantrasyonlu bir süspansiyonu, şeffaf bir deney silindirin koyarak çöktürmekle, iyi bir şekilde izlenebilir. Şekil 20' de engelli çökeltme olayının çeşitli evreleri görülmektedir. Şekil 20 (a)'da deney başlangıcında durum görülmektedir.



Şekil 20. Bölgesel çökeltme aşamaları (6, 10).

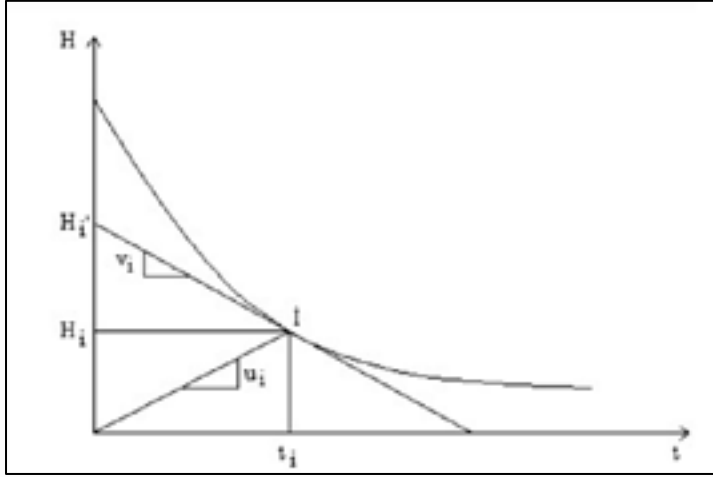
Burada, silindir içindeki süspansiyon üniformdur ve bir C_0 konsantrasyona sahiptir. (b)'de ise, çökeltme başladıktan sonraki durum görülmektedir. A ile gösterilen kısımda konsantrasyon C_0 dan az olacağı için, flokülant veya taneli çökeltmenin meydana geldiği bir serbest çökeltme bölgesi ortaya çıkar. B ile gösterilen kısımda ise yaklaşık C_0 konsantrasyonuna sahip bir bölge vardır. A ile B bölgeleri arasında meydana gelen x-x arakesitli gayet belirgindir ve gözle izlenebilir. Başlangıç konsantrasyonu ne kadar fazla ise bu arakesit o kadar belirgin olur. B bölgesinin çökeltme hızı, x-x arakesitinin zaman içindeki değişimi izlenerek bulunabilir. Bu hıza “bölgesel çökeltme hızı” denir. Bölgesel çökeltme hızı C_0 konsantrasyonuna bağlıdır. Çünkü konsantrasyon artmakta ve bu yüzden, çökeltme hızı azalmaktadır.

C bölgesinde ise konsantrasyonunun C_0 ‘dan fazla ve değişken olduğu bir geçiş bölgesi meydana gelir. Bu bölgede, konsantrasyon aşağı doğru artmakta ve taneciklerin çökeltme hızları azalmaktadır. Ancak, konsantrasyonun artmasıyla çökeltme hızının azalması arasındaki bağıntı lineer değildir. Son olarak D ile gösterilen kısımda bir sıkışma bölgesi meydana gelir. D bölgesinde artık tanecikler birbirleriyle sürekli temas halindedirler ve sıvı bu taneciklerin arasındaki küçük boşluklardan yavaşça sızarak, yukarı doğru hareket eder. Gerçekte sıkışma bölgesinin sınırını belirlemek zordur. Mesela C bölgesinin D bölgesine yakın kısımlarında da sıkışmanın var olduğu düşünülebilir. Yani C bölgesi hem bölgesel hem de sıkışmanın ortak etkilerinin görüldüğü bir bölge olarak düşünülebilir. D bölgesinin ilk olarak meydana geldiği an, kritik zaman (t_k) olarak adlandırılır. Bu andan itibaren tabanda sıkışma başlar. Daha sonra öyle bir t_s anına ulaşılır ki bu andan itibaren tüm tanecikler birleşme şartları altına girerler. Yani bütün tanecikler artık D bölgesinin içindedirler. Şekil 20’de bir t_2 anındaki çökeltme bölgelerinin durumu görülmektedir. Burada x-x arakesitinin üzerinde kalan bölge tamamıyla bir duru su bölgesi haline gelmiştir. B bölgesi daralmış, C ve D bölgeleri genişletilmiştir. Şekil 20(d) de t_3 anında, B bölgesi tamamıyla ortadan kalkmış, C bölgesi biraz daralmış ve D bölgesiyle A bölgesi genişletilmiştir. Şekil 20, t_4 anında sadece duru su bölgesi ve D bölgesi olmak üzere iki bölge kalmıştır. Bu durum sıkışma noktası olarak tanımlanır. t_4 anı, sıkışma zamanı (t_s) olarak tanımlanırken bu anda x-x arakesitindeki katı madde konsantrasyonu s_a sıkışma konsantrasyonu olarak tanımlanır.

7.5.2. Ara Yüzeyin Konsantrasyonlarının Bulunması

Çökelme eğrisinin üzerindeki herhangi bir noktadan bu eğriye çizilen teğetin eğimi bilindiği gibi, o noktadaki çamur-sıvı ara yüzeyinin çökelme hızını verecektir. Çamur-sıvı ara yüzeyindeki konsantrasyon minimumdur ve tabana doğru artmaktadır. Engelli çökelme bölgesi için böyle bir sorun yoktur. Çünkü engelli çökelmenin olduğu kısımda konsantrasyon sabittir ve başlangıç konsantrasyonuna eşittir. Çökelme eğrisi üzerinde, çeşitli noktalara karşılık gelen ara yüzey konsantrasyonlarının bulunması için Talmage ve Fitch tarafından, Kynch'in teorisine dayanılarak bir yöntem önerilmiştir. Kynch'a göre çökelmenin başlangıcında, tabanda C_0 ile C_{maks} arasında tüm konsantrasyonlara sahip pek çok tabaka oluşmaktadır. Bu tabakalar çökelme olayı devam ederken yukarı doğru sabit bir hızla hareket ederler. Talmage-Fitch yöntemiyle ara yüzey konsantrasyonları hesaplanması aşağıdaki açıklanmıştır.

Çökelme eğrisi üzerinde bir i noktası düşünelim. Şekil 22'den görüldüğü gibi bu noktada çamur-sıvı ara yüzeyinin H_i ve ara yüzeyin H_i yüksekliğine inmesi için geçen süre t_i dir. Bu i noktasından çökelme eğrisine çizilen teğetin eğimi V_i olup, bu değer C_i konsantrasyonuna sahip olan bu tabakanın çökelme hızıdır.

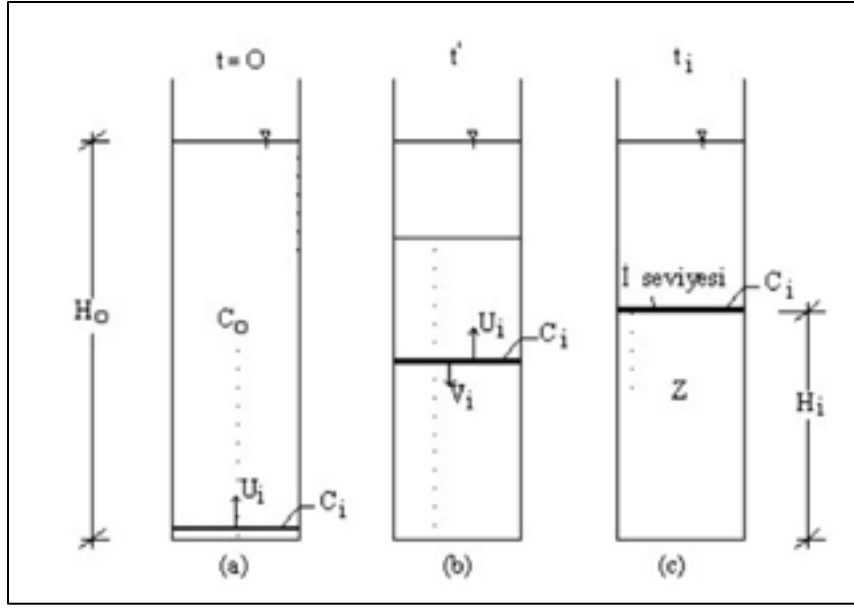


Şekil 22. Ara Yüzeyin Konsantrasyonlarının Bulunması (10).

V_i hızı, yalnız C_i konsantrasyonuna bağlıdır. C_i konsantrasyonuna sahip bu tabakanın i seviyesinden daha farklı bir seviyede bulunması V_i hızını etkilemez. Kynch'in varsayımına göre, bu C_i konsantrasyonuna sahip tabaka, önce tabanda meydana gelmiş ve sonra sabit bir u_i hızıyla yukarı doğru çıkarak t_i zamanı sonra H_i yolunu aşmış ve i seviyesine ulaşmıştır;

$$u_i = \frac{H_i}{t_i} \quad (54)$$

olur. Bu değer, grafik üzerinde orijin noktasını i noktasına birleştiren doğrunun eğimidir.



Şekil 23. Ara yüzeyin konsantrasyonunun meydana gelişi (10).

Tabandan hareket eden C_i konsantrasyonlu tabaka yükselirken, bu tabakanın üzerinde yer alan çamur bölgesindeki tanecikler de, yükselen tabakanın içinden geçerek, ters istikamette tabana doğru hareket ederler. Taneciklerin bu tabaka doğru hareket ederler. Taneciklerin bu tabaka seviyesindeki konsantrasyonu da yine C_i dir. Şekil 23 (b) de görüldüğü gibi sanki iki tabaka seviyesindeki konsantrasyonu da yine C_i dir. Şekil 23 (b) de görüldüğü gibi sanki iki tabaka birbirinin içinden geçiyormuş gibi düşünülebilir. Taneciklerin aşağı doğru hızı V_i 'dir. Şekil 23 (c) de görülen durumu, yani C_i konsantrasyonuna sahip bu tabakanın, i seviyesinin altındaki Z bölgesine geçmiş bulunmaktadır. Şu halde $t=0$ anından $t=t$ anına kadar geçen süre içerisinde Z bölgesini dolduran tüm katı maddelerin ağırlığı;

$$(u_i t_i A C_i) + (v_i t_i A C_i) \quad (55)$$

olur. Burada; A: deney silindirini taban alanıdır. Diğer taraftan, silindirin yüksekliği H_0 ve başlangıç konsantrasyonu C_0 ise, tüm silindiri dolduran katı maddenin ağırlığı;

$$C_0 H_0 A \quad (56)$$

olacaktır. t_i anında, tüm madde Z bölgesinde bulunduğundan, (55) ve (56) Eşitlikleri birbirine eşit demektir.

$$C_0 H_0 A = (u_i t_i A C_i) + (v_i t_i A C_i) \quad (57)$$

$$C_0 H_0 = t_i C_i (u_i + v_i) \quad (58)$$

$$u_i = \frac{H_i}{t_i} \quad \text{ve} \quad v_i = \frac{(H'_i - H_i)}{t_i} \quad (59)$$

$$C_0 H_0 = t_i C_i \left[\frac{H_i}{t_i} + \frac{(H'_i - H_i)}{t_i} \right] \quad (60)$$

$$C_0H_0 = C_iH_i' \quad (61)$$

Çeşitli zamanlardaki ara yüzey konsantrasyonlarını bulabilmek için; bu zamana karşılık gelen çökelme eğrisi üzerindeki noktadan bir teğet çizilir ve bu teğetin ordinat eksenini kestiği H_i' yüksekliği bulunur. Eşitlik (61) den de arayüzey konsantrasyonu hesaplanır. Diğer taraftan bu noktadaki ara yüzeyin çökelme hızı da çizilen teğetin eğimine karşılık gelir.

7.6. Su Arıtmada Çöktürme Tankları

Bir çöktürme havuzu dört farklı bölgeden oluşur: giriş, çöktürme, çıkış ve çamur bölgeleridir. Giriş bölgesi, gelen suyun kinetik enerjisini dağıtır ve akışı tank boyunca eşit şekilde dağıtır. Çökelme bölgesi, asılı parçacıkların çökmesi için yeterli süre sağlar. Çöktürme bölgesinden gelen arıtılmış atık su, çıkış bölgesinde toplanır. Çamur bölgesi katıların birikmesi için alan sağlar. Tüm bu bölgeler çöktürme havuzunun düzgün işleyişi açısından önemlidir ve çok dikkatli bir tasarım analizi gerektirir.

7.6.1. Giriş ve Çıkış Kontrolü

Çöktürme havuzunun girişi, giriş borusundaki nispeten yüksek hızlardan çökelme bölgesinde istenen çok düşük, tekdüze hız dağılımına yumuşak bir geçiş sağlayacak şekilde sağlanır. Çıkışın amacı, çöktürme bölgesinden atık su borusuna geçişin olması dışında aynıdır. Giriş cihazları, akışı ve asılı katı maddenin hareket hattının tüm genişliği boyunca mümkün olduğu kadar eşit bir şekilde dağıtacak şekilde tasarlanmalıdır. Birden fazla tank varsa, giriş yapıları akışı tüm tanklara az çok eşit şekilde dağıtmalıdır. Kanallar veya deliklerdeki suyun hızı, asılı katı maddenin birikmesini önleyecek kadar yüksek olmalı, ancak toprakların parçalanmasına neden olacak kadar da yüksek olmamalıdır. Genellikle girişe yakın çöktürme bölgesi boyunca bir şaşırtma plakası inşa edilir. Bu şaşırtma plakası, giriş hızlarını dağıtmak, havuz boyunca düzgün bir akış sağlamak ve yüzey akıntılarını kırmak için su yüzeyinin birkaç metre altına uzanır. Giriş borusunun suya daldırılması yüzey akımlarını da en aza indirebilir. Çıkış cihazları, taşma savakları veya oluklar aracılığıyla çöktürme havuzundan çıkışı kontrol eder. Savak, oluğun bir veya her iki tarafına bağlanabilir ve gerekli savak uzunluğuna bağlı olarak tek bir tankta birden fazla çıkış oluğu bulunabilir. Sağlanan savak uzunluğu dalgalanmaları en aza indirecek şekildedir.

7.6.2. Tank Geometrisi

Çöktürme tankı olarak kullanılacak havuzun şekli, askıdaki maddenin çökelme özelliklerine ek olarak alanın mevcudiyeti, gerekirse çamur işleme ekipmanı ve şekli gibi bir dizi faktöre bağlıdır. Çevre mühendisliği alanında kullanılan çöktürme tankları temel olarak dikdörtgen, kare ve dairesel olmak üzere üç farklı şekildedir. Su arıtma tesislerinde dikdörtgen ve kare şekiller, dairesel olanlardan daha yaygındır. Uzun, dar dikdörtgen tankların genellikle dairesel tanklardan daha verimli olduğu kabul edilir. Çöktürme tankının boyutu, akış miktarına ve tank sayısına bağlı olacaktır. Genellikle 1 MGD veya daha az kapasiteye sahip tesislerde yalnızca bir çöktürme tankı sağlanır. Ancak arıtımın kesintiye uğramadığı durumlarda en az iki tank sağlanmalıdır. Dikdörtgen tanklarda uzunluk/genişlik oranı genellikle 2:1 ile 4:1 arasında değişir ve maksimum 5:1 sınırı vardır. Mekanik olarak temizlenen tanklar için mevcut çamur giderme ekipmanının boyutları tank genişliğini belirleyebilir. Çamur sıyrıcılar aynı tankta paralel olarak kullanılabilir ve bu nedenle iki sıyrıcı tank için genişlik iki katına çıkarılabilir. 25 m genişlik genellikle maksimum sınırdır. Uzunluğu 90 m'ye kadar olan

dikdörtgen tanklar inşa edilmiştir ancak 30 m'ye kadar olanlar daha yaygındır. Dairesel tankların boyutu, köprüyü destekleyen kirişlerin yapısal gereksinimleri nedeniyle sınırlıdır.

7.6.3. Kısa Devre

Bir çöktürme havuzunun teorik bekleme süresi, belirli bir akış hızında havuzun doldurulması için gereken süredir ve tankın hacminin akış hızına bölünmesine eşittir. İdeal bir çöktürme havuzunda, küçük hacimli suyun belirli bir akış hızında (akış süresi) havuzdan geçmesi için geçen süre, aynı akış hızında teorik tutulma süresine eşittir. Çökelme havuzları rüzgar, termal ve atalet akımları ve havuzda meydana gelen diğer olaylar nedeniyle değişen derecelerde kısa devrelerle karşı karşıya kalmaktadır. Bu, içeri akışın bir kısmının teorik alıkonma süresinden daha kısa sürede çıkışa ulaşmasıyla sonuçlanır. Kısa devre miktarı, girişe floresan boya, elektrolit vb. gibi bir izleyici madde eklenerek ve çıkışa ulaşan izleyicinin konsantrasyonu ölçülerek ölçülebilir. İzleyici madde tek doz halinde ve kolayca fark edilebilecek miktarda eklenmelidir. İzleyici çalışmaları mevcut tanklardaki akış düzeninin belirlenmesinde oldukça faydalıdır.

7.6.4. Çöktürme Tankı Tasarımı

Çöktürme tankının tasarımı, uzaklaştırılması hedeflenen en küçük parçacıkların çökelme hızına dayanır. Ayrı tanecikler için çökelme hızını etkileyen değişkenler; etkili parçacık çapı, parçacıkların özgül ağırlığı ve Reynolds sayısının bir fonksiyonu olan sürüklenme katsayısıdır. Ancak, ayrı taneciklerin çökelme hızının hesaplanması, pratikte bir çöktürme tankının tasarımında sınırlı fayda sağlar. Çünkü su arıtma uygulamalarında ayrı taneciklerin çökmesi çok nadir olarak gerçekleşir.

Bu nedenle, çöktürme tanklarının tasarımı, gerçek süspansiyon davranışını yansıtan çöktürme kolonu analizlerinin sonuçlarına dayanmalıdır.

7.6.5. Atıksu Arıtmada Çöktürme Tankları

Atıksu arıtımında üç farklı tankta çöktürme işlemi uygulanmaktadır. Bunlar; birincil çöktürme tankları, ikincil veya son çöktürme tankları ve çamur konsantrasyonuna yönelik yerçekimi yoğunlaştırıcılarıdır. Çöktürme teorisi hem su hem de atık su arıtımında aynı olmasına rağmen, atık su arıtımındaki çöktürme, su arıtımındakinden aşağıdaki yönlerden farklılık gösterir (2, 6, 7, 11,12):

- (a) Atık sularda daha fazla askıda katı madde bulunmasıdır.
- (b) Atık sudaki askıda katı maddeler genellikle daha düşük özgül ağırlığa sahiptir.
- (c) Parçacıkların boyutu daha büyüktür.
- (d) Normalde hiçbir kimyasal madde kullanılmaz.
- (e) Atık su çöktürme tanklarından çıkan atık su genellikle su çöktürme tanklarından çıkan atıklardan daha fazla askıda katı madde içerir.
- (f) Septik durumu önlemek için çamurun sürekli olarak uzaklaştırılması gerekir.

7.6.5.1. Birincil Çöktürme Tankları

Kolayca çökelebilen katıları uzaklaştırmak ve sonraki biyolojik birimler üzerindeki yükü azaltmak için birincil çöktürme tankları sağlanır. Tek arıtmanın çöktürme olduğu ön arıtma tesislerinde, alıcı sularda çamur floklarının oluşmasını önlemek amacıyla çökebilir katı maddeler uzaklaştırılır. Alıkonma süresi 120-150 dakikadır ve bu tür tanklarda uzaklaştırma verimliliği askıda katı maddeler için %5065, BOİ için ise %25-40'tır. Temel birincil arıtma tesisleri günümüzde yaygın olarak kullanılmamaktadır. Bu tür tesisler, mevcut düzenleyici standartların gerektirdiği daha yüksek kalitede atık su üretme kapasitesine sahip değildir. İkincil arıtma tesislerinde ön arıtma olarak her zaman birincil çöktürme sağlanır. Bu tanklar genellikle 60-90 dakikalık daha kısa alıkonma sürelerine sahiptir. Birincil çöktürme tanklarının bir başka kullanımı da sadece 10-30 dakikalık bekletme süresine sahip yağmur suyu tanklarıdır. Bu tanklar, alıcı sulara gidecek olan organik ve inorganik katı maddelerin önemli bir kısmını uzaklaştırır.

7.6.5.2. İkincil/Son Çöktürme Tankları

Biyolojik arıtmada oluşan çökebilir katıların uzaklaştırılması için ikincil çöktürme tankları bulunmaktadır. İkincil arıtma tesislerinde bu tür tanklara son çöktürme tankları da denir. Fosforun kimyasal madde ilavesi yoluyla kimyasal çöktürme yoluyla giderildiği üçüncül arıtma tesislerinde, çöktürme tanklarına son çöktürme tankları adı verilir.

İkincil veya son çöktürme tankları için, askıda katı maddelerin uzaklaştırılmasında birincil çöktürme tanklarına göre daha yüksek bir verimlilik beklenir. İkincil veya son çöktürme tankları, köpük giderme ekipmanı gerektirebilir veya gerektirmeyebilir. Çöktürme tankları için izin verilen taşma oranları, birincil tanklar için 24.500 ila 49.000 L/gün m² ve ikincil tanklar için 12.000 ila 32.000 L/gün m² arasında değişir. Bent taşma oranları 124.000 ila 248.000 L/günm savak arasında değişmektedir. Giriş ve çıkış hidroliği, su arıtımı için çöktürme tanklarında tartışılanlara benzer. Atık su arıtma tesislerinde akış değişiklikleri, su arıtma tesislerine göre çok daha belirgindir. Özellikle derin tanklarda yoğunluk akımının etkisi de dikkate alınmalıdır. Tank oranları ve giriş hızı yoğunluk akım hızını etkiler. 0,30 m/s'nin üzerinde giriş hızında saptırma plakalarının sağlanması bu tür yoğunluk akımlarının etkisini en aza indirir.

7.6.6. Düzenleyici Standartlar

Çöktürme tanklarının tasarımına ilişkin bilgiler Atıksu Arıtma Tesisleri Teknik Usuller Tebliği (16), Atıksu Toplama ve Uzaklaştırma Sistemleri Hakkında Yönetmelik ve literatüre dayalı aşağıda özetlenmiştir (1, 2, 10):

- (a) Giriş kanalı, tasarım akışının yarısında en az 0,30 m/s hıza sahip olmalıdır.
- (b) Tankın minimum uzunluğu 3 m olmalıdır. Mekanik olarak temizlenen çöktürme tankı mümkün olduğu kadar sık olmalı ancak derinliği 2,1 m'de az olmamalıdır.
- (c) Tüm atık su çöktürme tanklarında köpük giderme tesislerinin sağlanmalıdır.
- (d) Savak taşma oranı, 1 MGD veya daha küçük tesisler için 10.000 gpd/ft²'yi ve daha büyük tesisler için 15.000 gpd/ft²'i aşmamalıdır.
- (e) Kapasitesi 3,8 ML/gün'den (1 MGD) daha büyük olan birincil tanklar için yüzey taşma oranları, ortalama tasarım akışında 41.000 L/gün m²'yi aşmayacaktır.

(f) Kapasitesi 3,8 ML/d (1 MGD) veya daha az olan birincil tanklar için yüzey taşma oranları 24.000 L/gün m²'yi aşmayacaktır.

(g) 380.000 L/gün veya daha fazla kapasiteye sahip tüm tesislerde birden fazla çöktürme tankı gereklidir.

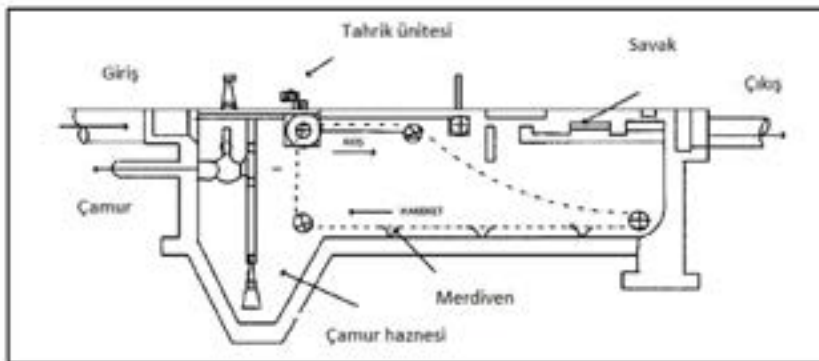
(h) Son çöktürme tanklarının yüzey taşma oranları, tesisteki ikincil arıtmanın türüne ve tesisin büyüklüğüne bağlıdır.

7.7. Tank Çeşitleri

Çöktürme tankları dikdörtgen, kare veya dairesel şekilde olabilir. Küçük arıtma tesisleri dışında en az iki çöktürme tankı bulunur. Daha büyük tesislerde tank sayısı, tank boyutundaki sınırlamaya bağlıdır. Artık tüm çöktürme tanklarında çamur sıyrıcı mekanizmalar bulunmaktadır.

7.7.1. Dikdörtgen Tanklar

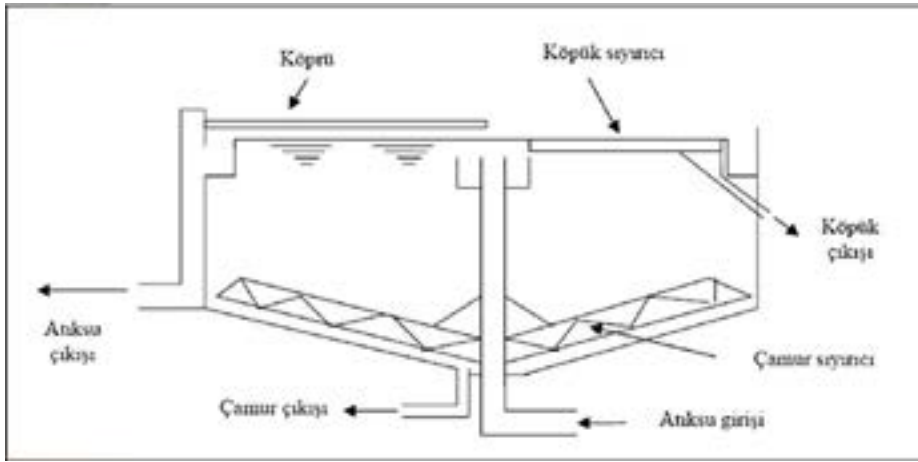
Dikdörtgen tanklar bir ucunda giriş, diğer ucunda çıkış olacak şekilde tasarlanmıştır (Şekil 24). Çamur sıyrıcı ekipmanı, 3 m aralıklarla takılmış 5 cm kalınlığında çapraz tahta parçalarına sahip bir çift sonsuz konveyör zincirinden oluşur. Konveyör hızı 0,3–0,9 m/dak'dır. Çamur sıyrıcı işleminde konveyör zincirleri yerine köprü tipi mekanizma da kullanılabilir. Köprü, tankın tabanına sarkan tırmıklarla tank genişliğini kaplayan bir çift yan ray üzerinde ilerliyor. Tırmıklar çamuru hazneye doğru sıyrır ve dönüş yolunda yukarı kaldırılır. Bu tür bir düzenleme, tırmıkların ardışık geçişleri için gereken daha uzun süreler nedeniyle, ikincil çöktürme tankları için uygun değildir. Küçük tanklarda, tabanda yaklaşık 0,6 m karelik bir çamur hunisi bulunmaktadır. Daha büyük tanklar, tankın genişliğini uzatan enine oluklara sahiptir. Çamur, bir vidalı konveyörün deşarj borusu veya diğer taşıma kanalları kullanılarak haznelerden ve oluklardan uzaklaştırılır. Dikdörtgen tanklarda sağlanan giriş türleri arasında delikli bir bölme, bir dizi giriş borusu, bir bölmeye karşı deşarj yapan giriş delikleri veya tank duvarına doğru boşaltma yapan bir geri dönüş dirseği bulunur. Bölmenin konumu genellikle Şekil 24'de gösterildiği gibi girişten 0,60–1,0 m uzakta ve su yüzeyinin 0,45–0,60 m altındadır. Mekanize dikdörtgen tanklarda köpük giderme işlemi yapılır. Köpük, aynı zamanda bir köpük borusuna aktarılır ve toplanan köpük, çamur çürütme tankına pompalanır. Tankın atık su ucunun yakınında bulunan çıkış savağı, düşük akışın eşit şekilde dağıtılması için genellikle tepede bir dizi 90° V çentikle donatılır. Daha büyük tanklarda çoklu çıkış olukları da kullanılır.



Şekil 24. Dikdörtgen Çöktürme Tankı (10).

7.7.2. Dairesel Tanklar

Atık suyun çökeltilmesi için dairesel tankların kullanımı son yıllarda artmıştır. Dairesel tanklar, dikdörtgen tanklara göre mekanizasyona daha uygundur. Dairesel tanklardaki çamur temizleme ekipmanı, dikdörtgen tanklardaki zincirli konveyör ekipmanına göre daha az hareketli parçaya sahiptir. Bu nedenle dairesel tanklarda bakım maliyetleri daha azdır. Dairesel tankın ortasında bir giriş kuyusu bulunmaktadır (Şekil 25). Atık su, bir köprüden asılan bir boru veya tank tabanının altına döşenen ters bir sifon aracılığıyla giriş kuyusuna taşınır. Giriş kuyusunun çapı, tank çapının %10 ila %20'si arasında değişir ve giriş kuyusunu oluşturan eşmerkezli giriş bölmesi, su yüzeyinin 0,9–1,8 m altına uzanır. Giriş kuyusu, gelen akışı her yöne eşit olarak dağıtır. Atık su radyal olarak dışarı doğru akarken askıdaki katı maddeler dibe çöker. Artılmış atık su bir çıkış savağından geçer ve tankın çevresine yakın bir atık su oluğu veya oluk içinde toplanır. Çıkış savağı genellikle V çentikli tiptedir.



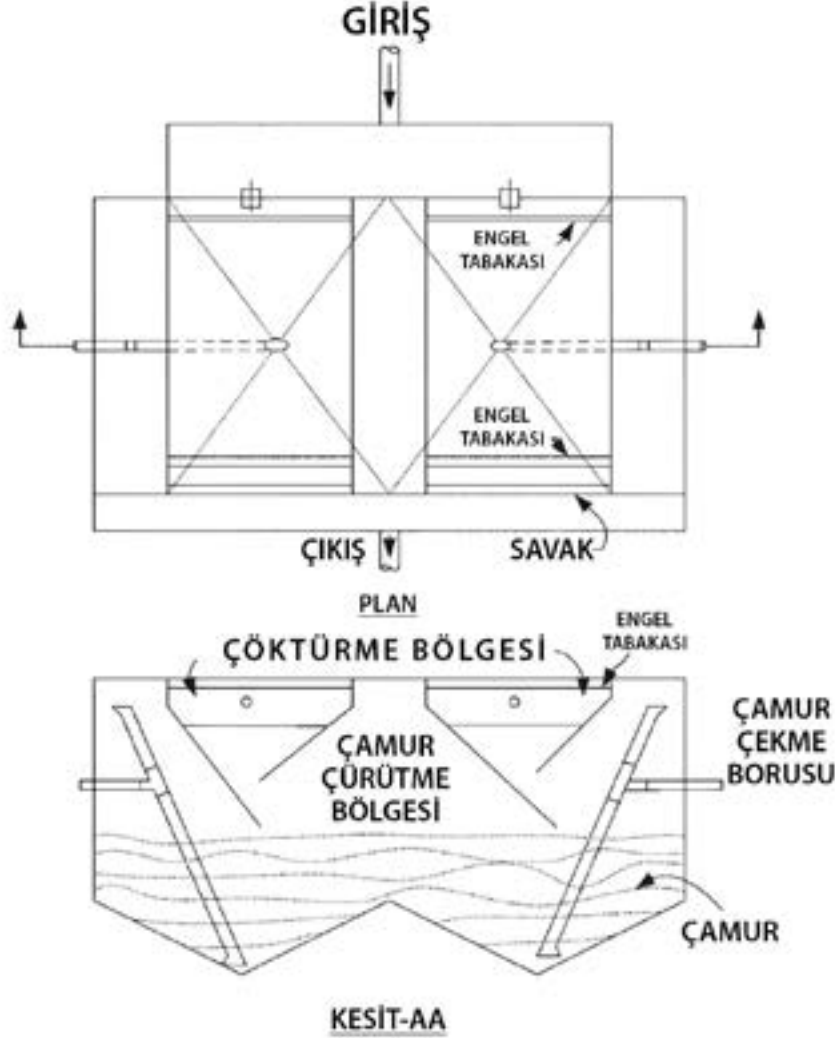
Şekil 25. Dairesel bir çöktürme tankı (10).

Çıkış savağının tepesine bir dizi ayarlanabilir V-çentik takılmıştır. Bu, düşük akışlarda bile atık suyun çıkış savağı üzerinde eşit dağılımını sağlar. Çıkış oluğu, en yüksek akışlarda savak taşmasını önlemek için yeterli kapasiteye sahiptir. Köpükleri tutmak için genellikle çıkış savağının önünde bir köpük saptırma plakası bulunur. Bu saptırma plakası, çıkış savağından 20–25 cm içeriye doğru yerleştirilmiştir ve su yüzeyinin 20–30 cm altına kadar uzanır. Köpük, çamur temizleme mekanizmasına bağlı olan ve su yüzeyi üzerinde hareket ederek radyal bir oluktaki köpükleri toplayan radyal bir kol tarafından uzaklaştırılır. Köpük daha sonra bir dış pompaya taşınır ve buradan çamur çürütme sistemine pompalanır. Dairesel tankların ortasında çamur hunileri bulunur. Alt kat, 12'de 1'lik bir eğimle merkeze doğru eğimlidir. Tipik olarak, bir çamur haznesinin çapı üstte 1 m ve altta 0,30 m çapında olabilir ve derinliği 0,75 m'dir. Çamur temizleme mekanizması, belirli bir açıda ayarlanmış bıçaklara sahip radyal kolların takıldığı döner bir şafttan oluşur. Bıçaklar çamuru alttan sıyrır ve ortadaki hazneye doğru iter. Çamur temizleme mekanizması 1,5–2,4 m/dak çevresel hızda döner. Bazı dairesel tanklarda, giriş suyu tanka dış çevrenin yakınında teğetsel olarak girer.

7.7.3. Imhoff Tankları

Imhoff tankları (Şekil 26), üst bölmede çöktürmenin ve alt bölmede çamur çürütmenin gerçekleştiği iki katlı tanklardır. Imhoff tankları, kullanımının basit olması avantajına sahiptir ve yalnızca küçük arıtma tesislerinde kullanılmaktadır. Yakın zamana kadar Imhoff tankları hiçbir mekanik temizleme veya çamur toplama ekipmanı olmadan tasarlanıyordu. Artık mekanik donanımlı Imhoff tankları da mevcuttur. Çöktürme odası 24.000 L/gün m² taşma oranıyla tasarlanmış olup 3 saatlik bir bekletme süresi sağlanmıştır. Çürütücü bölmesi yaklaşık 6 aylık bir çamur depolama kapasitesine sahiptir.

Çöktürme odasının tabanı dikey olarak 1,4 ile yatay olarak 1,0 arasında bir eğime sahiptir. Yerleşen parçacıklar 15 cm genişliğindeki bir açıklıktan sindirim odasına düşer. Köpük çöktürme odasında birikir ve her gün uzaklaştırılır. Köpük genellikle havalandırma deliklerinden birinden sindirim odasına deşarj edilir. Çamurun çürütülmesi sırasında oluşan gazların kaçmasına izin vermek için havalandırma delikleri sağlanmıştır. Imhoff tankının sindirim odasının ısıtılması ekonomik olarak mümkün değildir. Bu nedenle çamur çürütme süreci yavaştır.



Şekil 26. Imhoff tankı (10).

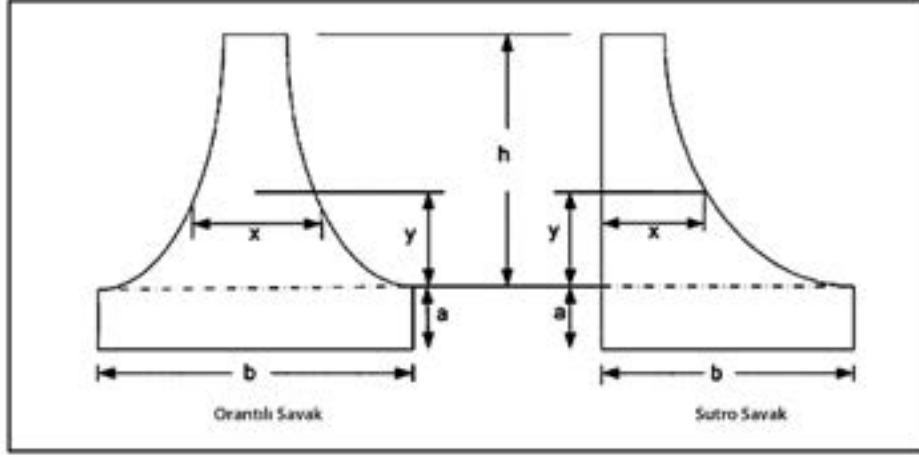
7.8. Kum Çöktürme

Kum haznesi, atık su arıtma tesisinin, sonraki mekanik ekipman kurulumlarını aşınma ve aşırı aşınmaya karşı korumak ve ayrıca çamur çürütücülerde daha sonra sık sık temizlik gerektirebilecek kum birikimini önlemek için kumun giderildiği bir temel işlemdir. Grit, özgül ağırlığı organik maddeninkinden önemli ölçüde daha yüksek olan küçük, kaba kum, çakıl, cüruf veya diğer mineral madde parçacıkları olarak tanımlanır. Atık su arıtma tesislerinde kum, kemik kırıntıları, yumurta kabukları, kahve çekirdeği, tohumlar ve benzeri malzemeleri de içerebilir. Kum, karakteristik olarak çürümezdir ve daha yüksek bir çökme hızına sahiptir. Geçmişte kum haznesi, öğütücü ve çubuk elek ünitesinden önce yer alıyordu. Günümüzde bazı tasarımcılarda, paçavraların ve diğer kaba parçacıkların kum haznesindeki mekanik ekipman üzerindeki etkisini azaltmak amacıyla kum haznesini ufalayıcı ve çubuk elek cihazından sonra yerleştirme eğilimi vardır. Öğütücü, tane boyutunu

küçültmenin yanı sıra, organik malzemelerin boyutunu da küçültür ve onları daha hafif hale getirir. Bu, organik maddenin kum haznesindeki kumla birlikte çökelme eğilimini azaltır. Sonuç olarak kum haznesinin performansı artar.

7.8.1. Kum Çöktürme Çeşitleri

Atık su arıtma tesislerinde temel olarak yatay akışlı ve dolaşımli akışlı olmak üzere iki tip kum haznesi kurulur. Yatay akış tipi bir odada hızı kontrol etmek için orantılı bir savak veya bir Parshall savağı kullanılır. Orantılı savak dikdörtgen kesitler için kullanılırken Parshall kanalı parabolik veya parabolik kesitler için kullanılır. Bu hız kontrol cihazları, temelde sabit bir hızı korur.



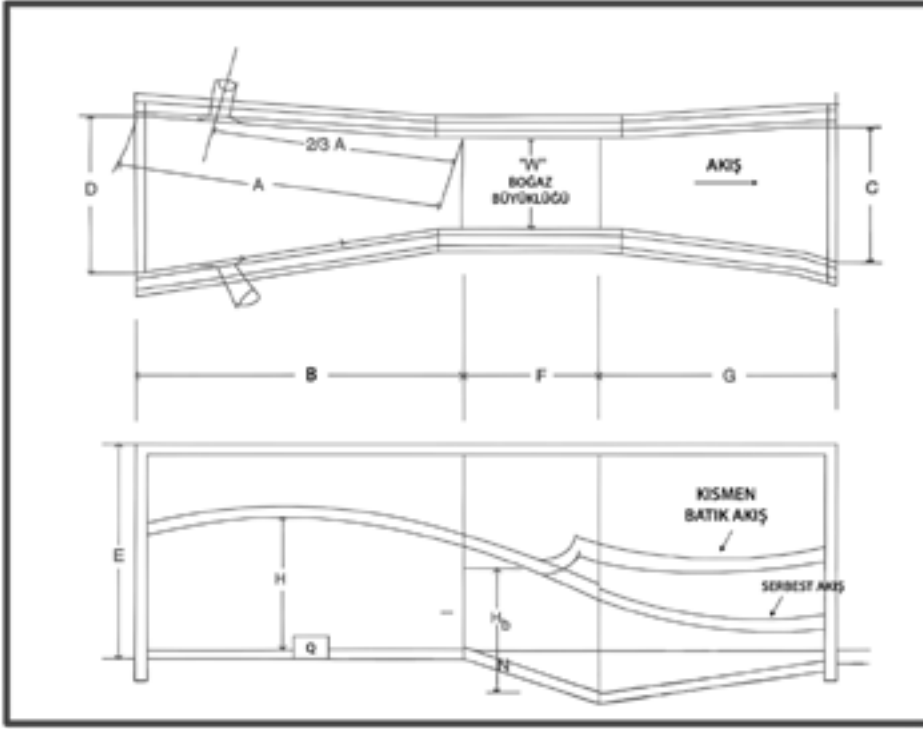
Şekil 27. Orantılı ve Sutro Savak (10).

7.8.2. Hız Kontrol Cihazları

Hız kontrolüne yönelik ilk girişimler, akış arttıkça veya azaldıkça devreye giren veya devre dışı bırakılan birden fazla kanalın kullanılmasından oluşuyordu. Kum haznelerinde kullanılan hız kontrol cihazları arasında orantısal akışlı savak, dikey boğaz veya duran dalga kanalı bulunmaktadır. Dikey boğaz sabit genişlikte veya ayarlanabilir genişlikte tasarımı olabilir. Bu cihazlar, kanalda sabit hızı korumak için yatay akış kanallarının sonunda kullanılır.

Kanaldaki akışın kesit alanı akışla doğru orantılı olarak değiştirilerek sabit hız korunur. Hem oransal akış savağı hem de Sutro savağı bu işlevi dikdörtgen kanallar için gerçekleştirir. Ancak savaktaki su seviyesinin tüm akışlarda dikdörtgen kısımda değil daima kavisli kısımda olması önemlidir. Bu savakların elemanları Şekil 28'de gösterilmektedir. Oransal veya Sutro savaktaki genişliğin ve akışın belirlenmesinde aşağıdaki Eşitlikler kullanılır:

$$x = b \left(1 - \frac{2}{\pi} \tan^{-1} \sqrt{\frac{y}{a}} \right) \quad (62)$$



Şekil 28. Parshall Savak (10).

$$Q = cb\sqrt{2ag}\left(h + \frac{2}{3}a\right) \quad (63)$$

$$Q_1 = \frac{2}{3}cb\sqrt{2g}\left[(h + a)^{3/2} - h^{3/2}\right] \quad (64)$$

Burada; Q: savaktan geçen toplam debi; Q_1 : savağın dikdörtgen kısmından geçen debi; C: savak sabitidir, orantısal savak için 0,62 ve Sutro savağı için 0,61 dir. Oransal veya Sutro savakların dezavantajı, her ikisinin de çok fazla yük kaybıdır. Mansaptaki su seviyesi savağın tepesinin altında olmalıdır. Birçok durumda orantılı bir savak sağlamaya yetecek kadar yük kaybı mevcut değildir. Bu gibi durumlarda hızı kontrol etmek için dikdörtgen bir kontrol bölümü sağlanır. Dikdörtgen bir kontrol bölümü için kum kanalının kesiti bir parabole yaklaşacak şekilde tasarlanmalıdır. Parshall kanalı en yaygın kullanılan dikdörtgen kontrol bölümüdür. Parshall kanalının avantajları, yapımının basit olması, maliyetinin düşük olması ve düşük yük kaybıyla akış ölçümü aracıdır. Ayrıca atık su katılarının birikmemesi için engelsiz bir akış yolu sağlar. Parshall kanalı, birleşen yukarı akış bölümünden, aşağı doğru eğimli bir boğazdan ve yukarı doğru eğimli, ıraksak bir akış aşağı bölümünden oluşur. Genellikle betonarme olarak yapılır. Günümüzde çoğu atık su arıtma tesisinde paslanmaz çelik veya güçlendirilmiş plastik astarlar kullanılmaktadır. Parshall kanallarının boyutları standartlaştırılmıştır ve kanal yalnızca boğaz genişliğine göre belirlenir. Sıvı, boğazın alt ucundaki eğime yakın bir şekilde ince bir tabaka halinde yüksek hızda hareket ediyorsa, Parshall kanalındaki akışa “serbest akış” adı verilir. Bununla birlikte, durgun su, su yüzeyini yükselterek bir dalgalanmaya neden olursa veya boğazın ucunda veya hemen aşağısında duran bir dalga oluşursa, kanalın kısmen su altında çalışır.

7.8.4. Kum Çöktürücü Tasarımı

Çöktürme teorisi aynı zamanda kum havuzlarının tasarımına da uygulanabilir. Parçacıkların çökelme hızı esas olarak kum parçacıklarının boyutuna ve özgül ağırlığına ve kanalizasyonun sıcaklığına bağlı olacaktır. Kum hazneleri genellikle boyutu 0,2 mm'nin üzerinde olan parçacıkları uzaklaştıracak şekilde tasarlanmıştır. Parçacıkların özgül ağırlığının 2,65 ve atık su sıcaklığının 15,6°C olduğu varsayılmaktadır. Gerçek çalışma koşulları altında, özgül ağırlığı 2,65'ten düşük olan bazı parçacıkların, çıkarılan kumun içine dahil edildiği belirtilebilir.

Kum haznelerinin tasarımında giriş ve çıkış uçlarında türbülansın önlenmesine özellikle dikkat edilmelidir. Camp'a göre temizleme işleminin kendisi ünitedeki uygun akış hızını belirler. Çöken parçacıklar dipte kalmayabilir ve bunun yerine hızın aşırı olması durumunda atık akıntıya taşınabilir. 0,23 ila 0,38 m/s arasındaki bir hız, kum haznesinin tasarımı için genellikle yeterlidir ve mümkün olduğu kadar 0,30 m/s'ye yakın olmalıdır. 0,30 m/s'de çoğu organik madde süspansiyon halinde kalırken, daha ağır parçacıklar çöker. Kum tutucunun tasarımında göz önünde bulundurulması gereken bir diğer faktör, ünitenin ve sık sık ele alınması gerekebilecek çeşitli bileşenlerinin erişilebilirliğidir. Ayrıca, kum haznesinin hizmet dışı bırakılması durumunda akışın sonraki ünitelere yönlendirilebilmesi için bir bypass da sağlanmalıdır. Yatay akışlı kum kanalının uzunluğu, çökelme hızı ve kontrol bölümü tarafından sabitlenen derinlik ve her kanaldaki akış için gereken kesitten hesaplanır. Toplanan kum miktarı, hizmet alanının büyüklüğüne, kanalizasyonun inşaat tipine ve durumuna, sistemin ayrı veya birleşik kanalizasyon içerip içermediğine, toplama havzalarının tipine, sokakların durumuna, toprak tipine ve evdeki kullanım durumuna bağlıdır.

7.9. Sığ Derinlikli Çöktürme Teorisi

Aynı boyut, şekil ve özgül ağırlığa sahip ayrı parçacıkların çökmesi için ideal bir çöktürme havuzunda parçacıklar Eşitlik (65) ile belirlendiği gibi u_t hızıyla çökeceklerdir. Uzunluğu l ve derinliği d olan çöktürme havzasındaki akışın hızı v_1 ise, küçük bir su kütesinin havuzdan geçmesi için geçen t_1 süresi:

$$t_1 = \frac{l}{v_1} \quad (65)$$

Ayrı asılı parçacıkların d derinliğine yerleşmeleri için geçen t_2 süresi:

$$t_2 = \frac{d}{u_t} \quad (66)$$

Su çöktürme havuzundan ayrılmadan önce tüm ayrı parçacıkları uzaklaştırmak için t_1 her zaman t_2 'den küçük olmalıdır. V_1 'in maksimum değeri t_1 'in t_2 'ye eşitlenmesiyle elde edilir:

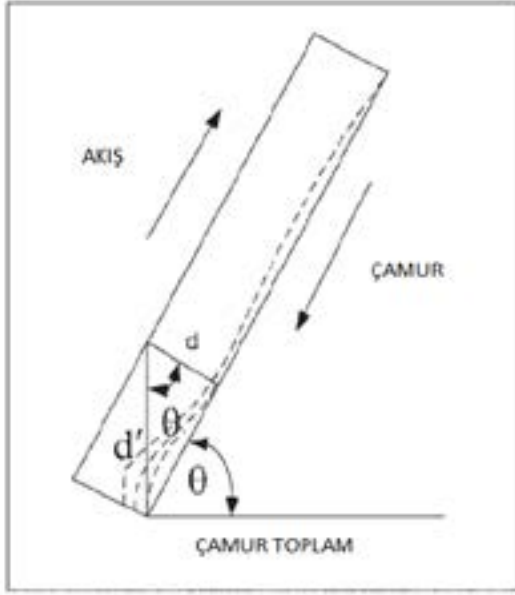
$$\frac{l}{v_1}(\text{maks}) = \frac{d}{u_t} \quad (67)$$

$$v_t(\text{maks.}) = \frac{lu_t}{d} \quad (68)$$

$$Q = Av_1 \quad (69)$$

Burada; Q : havza boyunca akış (m^3/s); A : havzanın kesit alanı (m^2) ve V_1 : yatay hızdır (m/s).

$$Q = A \frac{lu_t}{d} \quad (70)$$



Şekil 12. Tüp çöktürücü için eğimli tüp şekli (10).

Eşitlik (70), sabit alanlı havzadan maksimum akış için l/d oranının mümkün olduğu kadar büyük yapılması gerektiğini göstermektedir. Bu, havzanın uzunluğunu artırarak ve/veya havzanın derinliğini azaltarak ve mümkün olduğu kadar sıkı hale getirerek yapılabilir. Sığ derinlikte çöktürme prensibi hem tüp çöktürücülerde hem de Lamella ayırıcılarda kullanılır. Tüp çöktürücülerde her tüp ayrı bir çöktürme havuzu görevi görür. 5 cm x 5 cm boyutunda ve 60 cm uzunluğunda yatay bir tüp için l/d oranı 12'dir ve bu oranın herhangi bir geleneksel çöktürme havuzunda elde edilmesi çok zor değildir. Tüp çöktürücülerin en büyük avantajı, tüplerin, aynı alanı kaplayan çok sayıda küçük çöktürme havuzundan oluşan bir sistem sağlayan bir modülde üst üste istiflenmesidir. Her bir tüpteki yüzey taşma oranı, tüp içindeki akışın tüpün yüzey alanına bölünmesiyle hesaplanır, aslında geleneksel çöktürme tankları için izin verilenden daha azdır, ancak tüp çöktürücülerde akışa maruz kalan toplam yüzey alanı, tüp çöktürme tanklarındakinden birçok kez daha fazladır. Geleneksel çöktürme tanklarının net sonucu, çöktürme havuzunun kapasitesinde önemli bir artıştır. Asılı parçacıklar yatay bir tüpe yerleştiğinde, parçacıkların kat ettiği maksimum dikey mesafe, tüplerin derinliği olan d 'ye eşittir. Eğer tüpler Şekil 12'te gösterildiği gibi θ açısıyla eğimliyse, parçacıklar d mesafesinden düşer;

$$v_1 = \frac{u_t l \cos \theta}{d} \quad (71)$$

Burada; d parçacığın düştüğü dikey mesafe(m) ve θ eğim açısıdır. Yukarıdaki Eşitlik (71), 0° ile $\tan^{-1} l/d$ arasındaki açılarla sınırlıdır. Tüplerin nispeten geniş yüzey alanına bağlı olarak artan sürüklenme kuvveti sayesinde tüpler boyunca laminar akış, yüksek akış hızlarında bile korunur.

7.10. Tüp Çöktürücüler

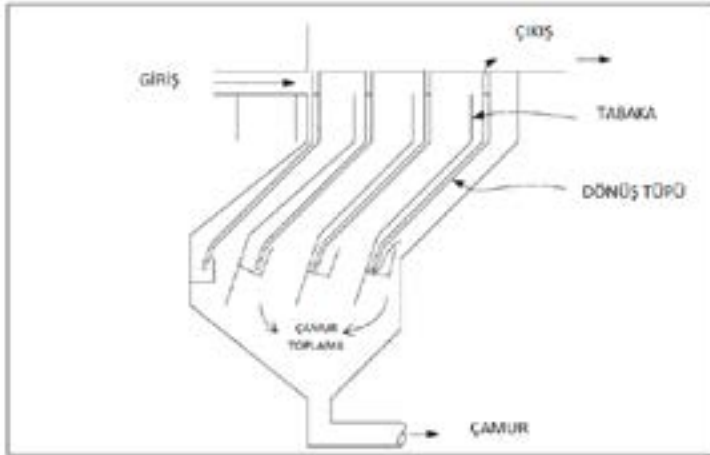
Tüp çöktürücüler, genellikle yaklaşık 5 cm çapında ve 61 cm uzunluğunda plastik olan, modüllere monte edilmiş ve bir havuza yerleştirilmiş çok sayıda açık uçlu tüpten oluşur. Askıdaki katı maddeleri taşıyan su, giriş kuyusundan küçük tüpler boyunca yukarıya doğru ve bir çıkış cihazına doğru hareket

eder. Boru kesiti dairesel, kare, dikdörtgen, altıgen veya herhangi bir uygun şekilde olabilir. Tüp çöktürücüler hafif eğimli veya dik eğimli tasarıma sahip olabilir. Hafif eğimli tüp yerleştirme sisteminde tüpler yataydan yaklaşık 5°'lik bir açıyla eğimlidir. Borularda, geri yıkanması veya boşaltılması gereken çamur birikintileri oluşur. Bu sistem, filtrelerle kullanım için en uygun olanıdır, böylece tüpler, herhangi bir ekstra suya veya ekstra maliyete ihtiyaç duymadan filtrelerle birlikte geri yıkanabilir. Hafif eğimli tasarıma sahip bu sistem, öncelikle kapasitesi 3,8 ML/gün (1 MGD) veya daha az olan küçük tesislerde kullanılır. Dik eğimli tüp çöktürücülerde tüpler 45°'den daha büyük bir açıyla, genellikle 60°'de eğimlidir.

Tablo 7. Yatay akışlı tanklarda tüp çöktürücüler için önerilen taşma hızları (Ham su bulanıklığı 0-100) (10).

Çıkış suyu bulanıklığı (JTU)	Havuz taşma hızı (L/dak/m ²)	Tüp çöktürücü taşma hızı (L/dak/m ²)
Su Sıcaklığı 4.4 °C		
1-3	-	-
1-5	80 (2.0)	100 (2.5)
3-7	80 (2.0)	120 (3.0)
5-10	120 (3.0)	160 (4.0)
Su sıcaklığı 10 °C		
1-3	80 (2.0)	100 (2.5)
1-5	80 (2.0)	120 (3.0)
3-7	80 (2.0)	160 (4.0)
5-10	-	-

Tüp çöktürücüler, çöktürme havuzlarının yatay alanı için hesaplanan taşma hızlarına göre tasarlanmıştır. Su arıtma tesislerinde tüp çöktürücülerin taşma oranları ham suyun bulanıklığına ve sıcaklığına bağlıdır. Tipik olarak, taşma oranı 82 L/dak/m² olan, bulanıklığı 100 JTU'dan (Jackson Bulanıklık Birimi) düşük ve sıcaklığı 4,4°C olan yatay akışlı bir havza için, tüp için önerilen taşma oranları 1–5 JTU atık su bulanıklığı için çöktürücüler 102 L/dak/m²'dir. Tablo 6 yatay akışlı bir havzadaki tüp çöktürücüler için tasarım parametrelerini listelemektedir.



Şekil 13. Lamel Ayırıcı (10).

7.11. Lamel Ayırıcılar

İsveç'teki Axel Johnson Enstitüsü tarafından geliştirilen Lamel ayırıcı, paralel eğimli plakalardan ve dönüş tüplerinden oluşan bir yuvadan oluşur (Şekil 14). Plakalar 1,5 m genişliğinde ve 2,5 m uzunluğunda, 25–55 mm aralıklıdır ve yatayla 25°–45° açıyla eğimlidir. Lamella ayırıcı ile tüp çöktürücüler arasındaki temel fark, içeri giren suyun katı maddelere göre hareket etme şeklidir. Lamella ayırıcılarda hem giriş hem de katıların akışı eşzamanlıdır, tüp çöktürücülerde ise ters akımdır.

Lamella ayırıcıya giren akışkan modülün üst kısmından verilir. Her plakanın tabanına yerleşen katı maddelerle birlikte aşağı doğru hareket eder ve eğimden aşağıya doğru akışla çamur hunisine taşınır. Her plakanın altına yerleştirilen bir geri dönüş borusu, atık suyu ünitenin tepesine ve atık su oluğuna geri taşır.

7.12. Çöktürme-Sedimentasyon Tasarım Örnekleri

Örnek 1.

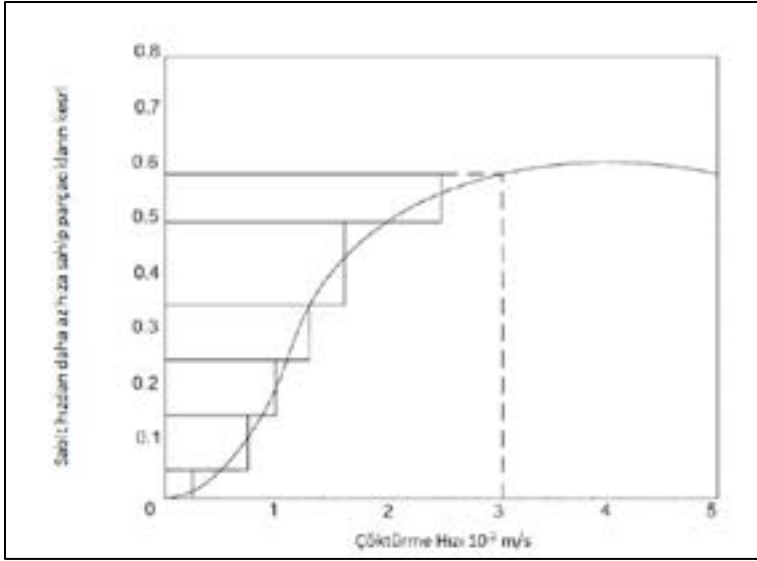
Tablo 1'de gösterilen veriler, ayrı parçacıkların seyreltik bir süspansiyonu üzerinde gerçekleştirilen bir çöktürme kolonu analizinden elde edildi. Örnekleme derinliği 1,5 m'dir. 0,03 m³/m² s oranında parçacıkların giderimini hesaplayın.

Tablo 1. Ayrı parçacıkların seyreltik bir süspansiyonu üzerinde gerçekleştirilen bir çöktürme kolonu analizi

Çöktürme süresi (dak)	Kalan kesir	Çöktürme hızı (m/s)
0.5	0.64	5.0 x10 ⁻²
1.0	0.56	2.5 x10 ⁻²
2.0	0.44	1.25 x10 ⁻²
3.0	0.36	0.83 x10 ⁻²
4.0	0.29	0.63 x10 ⁻²
6.0	0.17	0.42 x10 ⁻²
8.0	0.17	0.42 x10 ⁻²
10.0	0.04	0.25 x10 ⁻²
12.0	0.02	0.21 x10 ⁻²

Çözüm:

Bir çökeltme hızı eğrisi çizin. Verilen taşma oranı 0,03 m/s/m²'dir ve bu, 0,03 m/s'lik bir yerleşme hızına karşılık gelir. Başka bir deyişle $u_{t0} = 0,03$ m/s. Eğrinin 0,03 m/s'den düşey ile kesiştiği noktada çizilen yatay çizgi x_0 'ı verir, yani $x_0 = 0,585$. Bu, parçacıkların %58,5'inin 0,03 m/s'den daha düşük hıza sahip olduğu anlamına gelir. Hızı 0,03 m/s'den fazla olan parçacıklar tamamen ortadan kaldırılacaktır. Bu kesir $(1-x_0) = (1-0,585) = 0,415$ veya %41,5'tir.



Şekil 1. Örnek 1 için çöktürme hız eğrisi (10).

Tablo 2. Örnek 2 için yüzde askıda katı madde giderimi (2).

Zaman (dak)							
Derinlik (ft)	10	20	30	45	60	90	120
2	40	58	69	75	80	84	85
4	24	47	60	69	75	81	84
6	16	39	55	65	70	79	82
8	14	33	52	63	68	76	81

Hızı 0,03 m/s'den düşük olan %58,5'lik parçacıklardan yalnızca bir kısmı giderilecektir. Bu kesir

$\int_0^{x_0} u_t dx$ grafiksel olarak şu şekilde bulunur:

$$(0.166 \times 0.05 + 0.33 \times 0.1 + 0.5 \times 0.125 + 1.37 \times 0.1 + 2.3 \times 0.085) \times 10^{-2} = 0.0053$$

Tüm Arıtım $x_T = (1 - x_0)$

$$+ \frac{1}{u_{t0}} \int_0^{x_0} u_t dx = (1 - 0.585) + \frac{0.005}{0.03} = 0.415 + 0.177 = 0.592 \text{ veya } 59.2\%$$

Örnek 2.

Tablo 2'de gösterilen veriler çöktürme kolonu analizlerinden elde edilmiştir. Askıdaki katıların %79'unu gidermek için 8 ft etkin derinliğe sahip bir çöktürme tankı için bekleme süresini bulun.

Çözüm:

Sorunu çözenin ilk adımı, verileri zaman-derinlik grafiğine yerleştirmektir ve . yüzde uzaklaştırma çizgileri elde etmek için eşit yüzde uzaklaştırma noktaları birleştirilir.

Askıdaki katı maddelerin %75'inin uzaklaştırılması için bekleme süresini elde etmek amacıyla, Denklem 1'e göre toplam uzaklaştırma yüzdesini hesaplıyoruz. İki farklı zamanda, biri %75'ten fazla uzaklaştırma sağlarken diğeri %75'ten az uzaklaştırma sağlar. Daha sonra %75'in çıkarılması için gereken süre orantı yoluyla elde edilir. Yüzde uzaklaştırma eğrilerinin incelenmesi, 64 dakikada genel uzaklaştırmanın %75'in üzerinde olması gerektiğini ve 41 dakikada %75'ten az olması gerektiğini gösterir. Dolayısıyla yalnızca bu iki noktadaki genel uzaklaştırmaları hesaplayın. 64 dakikada uzaklaştırma:

$$\frac{5.7}{8} \times \frac{70 + 80}{2} + \frac{2.3}{8} \times \frac{80 + 100}{2} = \%79.3$$

41 dakikada genel uzaklaştırma şuna eşittir:

$$\frac{4.9}{8} \times \frac{70 + 60}{2} + \frac{1.9}{8} \times \frac{80 + 70}{2} + \frac{1.2}{8} \times \frac{80 + 100}{2} = \%71.1$$

Oransal olarak %75 giderim elde edilecektir.

$$41 + \frac{3.9}{8.2} \times (64 - 41) = 51.94 \text{ dak} \cong 52 \text{ dak}$$

Bir çöktürme tankı için tasarım bekleme süresini elde etmek amacıyla bu teorik bekleme süresine genellikle 2,0 veya daha fazla bir güvenlik faktörü eklenir. Yani çöktürme tankında bekleme süresi = $52 \times 2 = 104 \text{ dak}$.

Örnek 3.

Başlangıç katı konsantrasyonu 3.500 mg/L olan bir atık çamur üzerinde gerçekleştirilen çöktürme kolonu analizleri, Şekil 3'de gösterilen çöktürme eğrisini vermiştir. Bu çamurun, alt akış konsantrasyonunun 14.000 mg/L olacağı şekilde yoğunlaştırılması arzu edilir. Çamur girişi 0,02 m³/s'dir. Yoğunlaştırma için gereken alan, taşma oranı ve katı madde yüklemesi. H₀ 80 cm'dir.

Çözüm:

$$\text{Denklemden. (17)} H_0 = \frac{c_0 H_0}{c_u} = \frac{3500 \text{ mg}}{L} \times 80 \text{ cm} \times \frac{L}{14000} = 20 \text{ cm}$$

Şekil 21'de gösterildiği gibi, çökeltme eğrisinin engellenmiş çökeltme ve basınç yerleşme bölgelerine teğetler çizin. Bu teğetlerin oluşturduğu açıyı ikiye bölün ve kritik konsantrasyon cc noktasını elde edin. cc'deki teğet ile H_u (20 cm) derinliğinde çizilen yatay çizginin kesişiminden zaman eksenine dikey bir çizgi çizerek t_u'nun değerini belirleyin. Şekil 3'de gösterildiği gibi t_u'nun değeri 24 dakikadır. Denklemden (16) kalınlaştırma için gereken alan:

$$A = \frac{Q t_u}{H_0} = \frac{0.02 \text{ m}^3}{s} \times 24 \text{ dak} \times \frac{60 \text{ s}}{1 \text{ dak}} \times \frac{1}{80 \text{ cm}} \times \frac{100 \text{ cm}}{1 \text{ m}} = 36 \text{ m}^2$$

Çamurun yoğunlaştırılması için gerekli alan belirlenirken bu alanın arıtma için yeterli olduğundan emin olunması önemlidir. Çamurun çökeltme hızı v_s, kolonun derinliğinin engellenen çökeltme bölgesine teğetinin zaman eksenini kestiği t_s zamanına bölünmesiyle elde edilir:

$$V_s = \frac{80}{16.5 \times 60} = 0.08 \text{ cm/s}$$

Açıklama için gereken alan eşittir

$$F_e = \frac{ma_e}{g_c}$$

bu da kalınlaşma için gerekli olandan daha azdır. Bu nedenle kalınlaştırma alanı tasarımı yönetir.

Katı yükleme

$$\begin{aligned} \text{Katı yükleme} &= \frac{0.02 \text{ m}^3}{\text{s}} \times \frac{3500 \text{ mg}}{\text{L}} \times \frac{1}{36 \text{ m}^2} \times \frac{86400 \text{ s}}{\text{gün}} \times \frac{1000 \text{ L}}{\text{m}^3} \times \frac{\text{g}}{1000 \text{ mg}} = 168000 \text{ g/m}^2\text{gün} \\ &= 168 \text{ kg/m}^2\text{gün} \end{aligned}$$

Örnek 4.

10 MGD su arıtma tesisi için çöktürme tankları tasarlayın. Alıkonma süresi 4 saattir.

Çözüm:

Çöktürme tankının kapasitesi gerekli hacim:

$$V = 10 \times 10^6 \frac{\text{gal}}{\text{gün}} \times \frac{\text{gün}}{24 \text{ sa}} \times 4 \text{ sa} = 29800 \text{ gal} = 29800 \text{ gal} \times 7.48 = 222800 \text{ ft}^3$$

Etkin derinliğin 12 ft olduğunu varsayalım.

$$\text{Gerekli tank alanı} = 222800 / 12 = 18600 \text{ ft}^2$$

Dikdörtgen tank boyutları: Sağlanacak tank sayısını varsayalım = 4. Tankın genişliği çamur toplama ekipmanının mevcudiyetine bağlı olmalıdır. Ünitelerin çalışma genişliğinin 40 ft olduğunu varsayalım.

$$\text{Her bir tankın uzunluğu} = \frac{18600}{4 \times 40} = 116 \text{ ft}$$

Dört farklı boyutta tank sağlayın – 120 ft x 40 ft x 12 ft

Taşma oranını kontrol edin – Her bir tankın alanı = 120 x 40 = 4800 ft²

$$\text{Taşma hızı} = \frac{2.5 \times 10^6}{4800} = 521 \text{ gpd/ft}^2$$

$$\text{Yatay akış hızını kontrol edin – Hız} = \frac{\text{Tank uzunluğu}}{\text{Alıkonma süresi}} = \frac{120 \text{ ft}}{4 \times 60 \text{ dak}} = 0.5 \text{ ft/dak}$$

Savak taşma oranı: Maksimum savak taşma oranı 20.000 gpd/ft² tir.

$$\text{Her bir tank için gerekli savak uzunluğu} = \frac{2.5 \times 10^6}{20000} = 125 \text{ ft}$$

İlave taşma savağı oluklarının sayısı n olsun, o zaman

$$(2n + 1) \times 40 = 125; n = 1.06$$

$$\text{Savak taşma hızı} = \frac{2.5 \times 10^6}{(2 \times 2 + 1) \times 40} = 12500 \text{ gpd/ft}$$

Örnek 5.

2 MGD kapasiteli geleneksel bir aktif çamur tesisi için son çöktürme tankını/tanklarını tasarlayın.

Çözüm:

Her biri 1 MGD kapasiteli iki adet dairesel tank sağlayın. Gerçek deneyler daha küçük bir alıkonma süresinin haklı olduğunu göstermediği sürece, On Eyalet Standardında verilen alıkonma süresi kullanılmalıdır. Geleneksel bir aktif çamur tesisinde, 1 MGD'lik bir akış için bekletme süresi 2,5 saattir.

$$\text{Tank Hacmi} = \frac{1.000.000 \times 2.5}{24 \times 7.48} = 13900 \text{ ft}^3$$

Tankta 10 ft yan su derinliği olduğunu varsayalım. Gerekli alan, $A = 1.390 \text{ ft}^2$; Tankın çapı, $D = 42,5 \text{ ft}$; Mekanik ekipmanın mevcut olduğu en yakın tank çapı = 45 ft (Walker Süreci); 45 ft çapında tank sağlayın;

$$\text{Sağlanan tank alanı} = 1.590 \text{ ft}^2$$

Tank derinliği azaltılabilir ancak akıştaki değişime uyum sağlamak için bunu varsayıldığı gibi 10 ft olarak tutacağız.

$$\text{Sağlanan toplam tank hacmi} = 1.590 \times 10 = 15.900 \text{ ft}^3$$

$$\text{Ortalama dizayn akışı için alıkonma süresi} = \frac{15900 \times 7.48 \times 24}{1000000} = 2.86 \text{ sa}$$

$$\text{Yüzey taşma hızı} = \frac{1000000}{1590} = 629 \text{ gpd/ft}^2$$

Bu değer kabul edilen 700 gpd/ft^2 'den az olduğundan kabul edilebilir.

$$\text{Çıkış savağının uzunluğu} = 45 \times 3,14 = 141,3 \text{ ft}$$

$$\text{Savak taşma oranı} = 1.000.000 / 141,3 = 7.077 \text{ gpd/ft savak}$$

Bu değer 10.000 gpd/ft^2 'den daha azdır, bu nedenle kabul edilebilir.

Giriş kuyusu çapı = tank çapının %10–20'si = çap 4,5–9 ft, giriş kuyusu çapını 8 ft olarak seçin.

Örnek 6.

Ortalama akışı 3,2 MGD ve tepe akışı 8 MGD olan bir atık su arıtma tesisinde 0,2 mm veya üzeri boyuttaki kumları gidermek için bir kum haznesi tasarlayın. Minimum akışın ortalama akışın yarısı olduğunu varsayalım.

Çözüm:

Kum haznesi için üç kanal sağlayın: ikisi en yüksek akışı sağlamak için, üçüncüsü ise yedek ünite olacaktır.

$$\text{Her kanaldaki tepe akışı} = 8 / 2 = 4 \text{ MGD.}$$

Kanaldaki hızın $v = 1 \text{ ft/s}$ olduğunu varsayalım.

Gerekli kesit alanı = $Q/V = (4 \times 1,547)/1 = 6,188 \text{ ft}^2$

2,5 ft derinlik varsayın

$$\text{Genişlik} = \frac{6188}{2.5} = 2475 \text{ ft} = 2.5 \text{ ft}$$

0,2 mm parçacığın yerleşme hızı = 3,7 ft/dak.

$$t = (2.5 \times 60)/3.7 = 43.2 \text{ s}$$

0,2 mm boyutundaki parçacıkların kum haznesinin tabanına çökmesi için gereken teorik süre

Gerekli minimum kanal uzunluğu

$$L = 43.2 \text{ s} \times \frac{1 \text{ ft}}{\text{s}} = 43.2 \text{ ft}$$

Gerçek uygulamada sağlanan kanalın uzunluğu gereken teorik minimumdan yüzde 25-50 daha fazladır. %40 daha fazla uzunluk sağlanırsa kanalın uzunluğu = $43,2 \times 1,4 = 60,5 \text{ ft}$ olacaktır.

MG başına kumun 6 ft^3 olduğu varsayıldığında, günde biriken kum = $6 \times 3,2 = 19,2 \text{ ft}^3$.

Kumun depolanması için savağın tepesinin 4 inç altında olmalıdır.

$$\text{Her bir kanalda depolama alanı} = 2.5 \times (4/12) \times 60 = 50 \text{ ft}^3$$

Her iki günde bir kanalın temizlenmesi gerekecektir.

Ayrıca 1 ft fribord sağlayın. Bu nedenle kanallar 2 ft 6 inç genişliğinde ve 3 ft 10 inç derinliğinde olacaktır.

Savağın tepesi kanalın tabanından 4 inç yukarıda olacaktır.

Orantılı savak aşağıdaki gibi tasarlanmıştır:

$$\text{Her bir kanaldan geçen minimum akış hızı} = 1/2 \times 1/2 \times 3.2 = 0.8 \text{ ft}^3/\text{s}$$

$$\text{Her bir kanaldan geçen} = 1/2 \times 8 = 4 \text{ MGD} = 6.19 \text{ ft}^3/\text{s}$$

$$\text{Tahmin } \alpha = 0.25 \text{ ft; Bunun için } h = 2.5 - 0.25 = 2.25 \text{ ft}$$

$$Q = 6.18 = cb(2 \times 0.25 \times 32.17)^{1/2} \left(2.25 + \frac{0.25 \times 2}{3} \right) = 0.62 b(16.08)^{1/2} 2.42 \rightarrow b = 1.03 \text{ ft}$$

$$Q_1 = \frac{2}{3} cb(2g)^{1/2} a^{3/2} = \frac{2}{3} \times 0.62 \times 1.03 \times (2 \times 32.17)^{1/2} \times 0.25^{3/2} = 0.43 \text{ ft}^3/\text{s}$$

bu, kanaldaki minimum akıştan daha azdır. Yani savaktaki su seviyesi tüm akışlarda savağın kavisli bölümünde olacaktır.

Örnek 7.

2 MGD'lik bir aktif çamur tesisinden gelen çamuru yoğunlaştırmak için bir yerçekimi yoğunlaştırıcı tasarlayın. Hem birincil hem de aktif çamur birlikte karıştırılacak ve yoğunlaştırılacaktır. En az iki

koyulaştırıcı sağlayın. Çamurun sindirilmediğini varsayarak beklenen çamur miktarını belirleyin. Çamur hacmi genellikle 7.000 ila 10.000 gal/MGD atık su akışı arasındadır ve koyulaştırılmamış çamurdaki katılar, 1.800 ila 2.600 lb/MGD atık su akışı arasındadır.

Çözüm:

10000 gal/MGD için günlük çamur miktarı = 10000 x 2 = 20000 gal

500 gpd/ft² taşma hızını bulun

$$\text{Gerekli yüzey alanı} = \frac{20000}{500} = 40 \text{ ft}^2 \text{ veya her bir kalınlaştırıcı için } 20 \text{ ft}^2$$

2000 lb katı/MGD için günlük katı madde miktarı = 2000 x 2 = 4000 lb

8 lb/ft²/gün katı yükleme için

Gerekli Yüzey Alanı = 4000/8 = 500 ft² veya 250 ft² her kalınlaştırıcı için

Bu nedenle katı yükleme tasarımı yönetir.

$$\text{Kalınlaştırıcı çapı} \rightarrow \text{Alan} = 1/4 \times 3.14 (\text{çap})^2 = 250 \text{ ft}^2$$

Çap 17.8 ft

Her biri 20 ft çapında iki yoğunlaştırıcı sağlayın. Beklenen çamur hacmi için taşma oranı çok düşük olduğundan, atık su atıklarının bir kısmının septik koşulları önlemek için geri dönüştürülmesi gerekir.

Örnek 8.

Bir su arıtma tesisi için sağlanan mevcut çöktürme tankının kapasitesini 3 MGD'den 7,5 MGD'ye çıkarmak için bir tüp çöktürücü tasarlayın. Mevcut tank boyutları 30 ft x 130 ft x 12 ft derinliğindedir. Ham suyun bulanıklığı 20–25 JTU'dur ve sıcaklığı 40°F'ye kadardır. İstenilen atık su bulanıklığı 1–5 JTU'dur.

Çözüm:

$$\text{Mevcut tankın aşırı akış hızı} = (3 \times 10^6) / (30 \times 130) = 770 \text{ gpd/ft}^2$$

$$\begin{aligned} \text{Mevcut tankın artan kapasitede aşırı akış oranı} \\ = (7.5 \times 10^6) / (30 \times 130) = 1.923 \text{ gpd/ft}^2 = 1.34 \text{ gpm/ft}^2 \end{aligned}$$

Tablo 6, 1,34 gpm/ft² havza için tüp çöktürme oranını vermemektedir. Ancak 2 gpm/ft²'lik bir havuz oranı ve 1-5 JTU çıkış suyu bulanıklığı için tüp çöktürme oranı 2,5 gpm/ft² olmalıdır. 2,5 gpm/ft² tasarım taşma oranında gerekli olan tüp yerleştirme alanı:

$$A = \frac{7.5 \times 10^6}{2.5 \times 1.440} = 2.083 \text{ ft}^2$$

Tüp çöktürücüler tarafından kapatılması gereken havuz uzunluğu

$$L = \frac{2.083}{30} = 69.4 \cong 70 \text{ ft}$$

Bu uzunluk, tam sayıda modüle izin vermek için standart modül boyutlarına göre yuvarlanır.

Modüller atık sudan 70 ft uzunluğa ve içeriye doğru uzanacak şekilde yerleştirilir. Akışı modül boyunca yönlendirmek için iç kenara bir bölme duvarı yerleştirilmiştir. Modüller boyunca düzgün bir akış sağlamak için yeni atık su oluklarına da ihtiyaç duyulabilir. Havza oldukça derin olduğundan 4 ft uzunluğunda tüpler yerleştirilebilir.

Referanslar

1. American Water Works Association Research Foundation. (1991). *Mixing in coagulation and flocculation*. AWWARF.
2. Ardali, Y. (2022). *Sedimentasyon*. <https://slideplayer.biz.tr/slide/17931329/>
3. Bureau of Safe Drinking Water, Department of Environmental Protection. (2014). *Wastewater treatment plant operator certification training – Module 8: Overview of advanced wastewater treatment processes*. The Pennsylvania State Association of Township Supervisors (PSATS).
4. Cikurel, H., Rebhun, M., Amirtharajah, A., & Adin, A. (1996). Wastewater effluent reuse by in-line flocculation filtration process. *Water Science and Technology*, 33(10–11), 203–211.
5. Çevre ve Orman Bakanlığı, & Süleyman Demirel Üniversitesi. (2009). *Çevre görevlisi eğitimi ders notları: Su ve atıksu arıtımında ileri arıtma teknolojileri – Arıtılmış atıksuların geri kullanımı*. Ankara.
6. Huang, J. C., & Shang, C. (2007). Air stripping. In L. K. Wang, Y.-T. Hung, & N. K. Shamas (Eds.), *Handbook of environmental engineering: Vol. 4. Advanced physicochemical treatment processes* (pp. xx–xx). Humana Press.
7. Förstner, U., Murphy, R. J., & Rulkens, W. H. (Eds.). (1997). *Environmental engineering: Biological and chemical treatment*. Springer-Verlag.
8. Hopkins, D. C., & Ducoste, J. J. (2003). Characterizing flocculation under heterogeneous turbulence. *Journal of Colloid and Interface Science*, 264(1), 184–194.
9. Hussain, A., & Bhattacharya, A. (2019). *Advanced design of wastewater treatment plants: Emerging research and opportunities*. IGI Global. <https://doi.org/10.4018/9781522594581>
10. Wang, L. K., Hung, Y.-T., & Shamas, N. K. (2005). *Physicochemical treatment processes* (Vol. 3). In *Handbook of environmental engineering*. Humana Press. https://doi.org/10.1007/698_2022_866
11. Orman ve Su İşleri Bakanlığı Su Yönetimi Genel Müdürlüğü & Yıldız Teknik Üniversitesi. (2013). *Su arıtma tesislerinin tasarım ve işletme esasları*. Ankara.
12. Reynolds, T. D., & Richards, P. A. (1982). *Unit operations and processes in environmental engineering* (2nd ed.). PWS Publishing Company.
13. Prakash, N. B., Jayakaran, P., & Sockan, V. (2014). Waste water treatment by coagulation and flocculation. *International Journal of Engineering Science and Innovative Technology (IJESIT)*, 3(2), 2319–5967.
14. Prasad, K. Y. (2019). Sedimentation in water and used water purification. In *Encyclopedia of water* (pp. xx–xx). Springer Nature. https://link.springer.com/referenceworkentry/10.1007/978-3-319-66382-1_2-1
15. Farokhpay, S. (Ed.). (2021). *Water treatment plants: Technology and approaches* (e-book ed.). ARCLER Press. ISBN: 978-1-77407-854-9 (e-book), 978-1-77407-655-2 (print).
16. Mhaisalkar, V. A., Paramasivam, R., & Bhole, A. G. (1991). An innovative technique for determining velocity: Optimizing physical parameters of rapid mix design for coagulation-flocculation of turbid waters. *Water Research*, 25(1), 43–52.
17. Mevzuat Bilgi Sistemi. (n.d.). *Atıksu arıtma tesisleri teknik usuller tebliği*. <https://www.mevzuat.gov.tr/mevzuat?MevzuatNo=13873&MevzuatTur=9&MevzuatTertip=>

8. GAZ TRANSFERİ VE HAVALANDIRMA

Çevre Mühendisliğinde gaz transferi, birçok önemli sürecin temelini oluşturur. Bu kavram, gazların bir ortamdan diğerine taşınması veya yayılmasıyla ilgilidir ve çevre mühendisliği uygulamalarında geniş bir kullanım alanına sahiptir. Gaz transferi, atıksu arıtma, toprak ve yeraltı suyu arıtımı, ekosistem yönetimi, enerji üretimi ve karbon yakalama gibi konular çevre mühendisliği açısından geniş bir uygulama alanına sahiptir (1).

8.1. Gaz Transfer Teorisi

Gaz transferi teorisi, bir gazın bir fazdan diğerine taşınmasını açıklayan teorik bir çerçevedir. Çoğu durumda bu, bir gazın bir sıvı, katı veya farklı bir gaz fazına transferini içerir. Gaz transferi teorisi, genellikle kütle taşınım süreçlerine dayanır ve aşağıdaki ana prensipler dayanır:

1. Konsantrasyon Farkı: Gaz transferinin itici gücü, iki faz arasındaki kısmi basınç farkı veya konsantrasyon farkıdır. Fark ne kadar büyükse, transfer o kadar hızlı gerçekleşir.

2. Gazın Çözünürlüğü: Bir gazın belirli bir sıvıda ne kadar çözünebileceği, gazın çözünürlüğüyle belirlenir. Çözünürlük, genellikle gazın kimyasal özellikleri ve sıcaklık gibi fiziksel koşullara bağlıdır. Henry Yasası, gazın çözünürlüğünü tanımlamak için yaygın olarak kullanılır. Bu yasa, bir gazın bir sıvıda çözünürlüğünün gazın kısmi basıncıyla orantılı olduğunu belirtir. Henry Yasası, bir gazın bir sıvı içindeki çözünürlüğünün, o gazın sıvı üzerindeki kısmi basıncı ile orantılı olduğunu belirtir. Bu yasa, gazların sıvılardaki çözünürlüğünün sıcaklık, basınç ve gazın kimyasal madde özelliklerine bağlı olduğunu ifade eder.

$$C = k_H \times P \quad (1)$$

$$k_H = \frac{C}{P} \quad (2)$$

Burada; C: sıvı içinde çözülmüş gazın konsantrasyonu (mol/L); P: gazın sıvı üzerindeki kısmi basıncı (atm veya Pa) ve k_H : Henry sabiti, gazın sıvı içindeki çözünürlüğünü belirleyen bir orantı sabitidir (mol/L·atm). Her gazın çözünürlüğü farklıdır ve bu çözünürlüğü belirleyen Henry Sabiti (k_H), gazın suyla ne kadar iyi etkileşim kurduğunu gösterir. Örneğin, karbondioksit su içinde çok çözünürken, azot daha az çözünür. Henry sabiti genellikle sıcaklıkla ters orantılıdır; sıcaklık arttıkça gazların çözünürlüğü azalır. Bu da Henry sabitinin sıcaklıkla artacağı anlamına gelir. Örneğin, amonyak gibi gazlar sıcaklık yükseldikçe sudan daha kolay çıkarılabilir.

Henry Yasası, atıksu arıtma süreçlerini optimize etmek için önemlidir.

1. Sıcaklık Artışı: Henry Yasası'na göre sıcaklık arttıkça gazların çözünürlüğü azalır. Bu nedenle, suyun sıcaklığını artırmak, hava sıyırma işleminin etkinliğini artırabilir.
2. Basınç Azaltımı: Gazın çözünürlüğü, basınca bağlı olduğundan, suyun üstündeki basıncı azaltmak gazın sudan ayrılmasını kolaylaştırır. Ancak bu durum yalnızca kapalı sistemlerde uygulanabilir.
3. pH Kontrolü: Özellikle amonyak gibi pH'ya duyarlı kirleticilerin giderimi için, suyun pH seviyesinin ayarlanması Henry Yasası'na dayalı olarak optimize edilebilir.

Yüksek Henry sabitine sahip gazlar (örneğin, benzen, toluen gibi uçucu organik bileşikler), hava sıyırma yöntemiyle kolayca sudan ayrılabilir. Düşük Henry sabitine sahip gazlar (örneğin,

karbondioksit gibi gazlar) ise su içinde daha fazla çözünürler ve adsorpsiyon veya kimyasal reaksiyon gibi yöntemlerle giderilmeleri gerekebilir. Henry sabiti sıcaklıkla değişir ve bu değişim şu formülle tahmin edilebilir:

$$k_H(T) = k_H(T_0)e^{\left(-\frac{\Delta H}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_0}\right)\right)} \quad (3)$$

Burada; T: sıcaklık (K); T₀: referans sıcaklık (K); ΔH: gazın çözünürlüğü ile ilgili entalpi değişimi (J/mol) ve R: gaz sabitidir (8.314 J/mol. K).

3. Difüzyon: Gaz molekülleri, yüksek konsantrasyondan düşük konsantrasyona doğru hareket eder. Difüzyon hızı, gazın difüzyon katsayısına ve sistemdeki fiziksel engellere bağlıdır. Fick'in Difüzyon Kanunu, difüzyon hızını hesaplamak için kullanılır ve gaz transfer teorisinin temelini oluşturur (13).

Bir gazın çözeltiye geçiş hızı Fick'in birinci yasası ile tanımlanabilir;

$$\frac{dC}{dt} = K_{La}(C_s - C) \quad (4)$$

Burada; dc/dt: çözeltideki gaz konsantrasyonundaki değişim oranı (mg/Ls); K_{La}: hacimsel kütle transfer katsayısı (s⁻¹); C_s: çözeltideki gazın doyumluk konsantrasyonu (Henry yasası ile tahmin edilebilir) (mg/L) ve C: çözeltide gaz konsantrasyonudur (mg/L). (C_s-C) değeri bir konsantrasyon gradyanını temsil eder. C, C_s'ye yaklaştıkça transfer hızı azalır.

$$K_L \frac{A}{V} = K_{La} \quad (5)$$

Burada; K_L: tüm sıvı kütle transfer katsayısı (L/T) ve K_{La}: (1/T) dir (K_{La}'nın sayısal değerleri genellikle deneysel olarak belirlenir).

$$\frac{dC}{dt} = K_{La}(C_s - C) \quad (6)$$

$$\int_{C_0}^C \frac{dC}{C_s - C} = K_{La} \int_0^t dt \quad (7)$$

$$\left\{ \int \frac{1}{ax + b} dx = \frac{1}{a} \ln|ax + b| \right\} \quad (8)$$

$$-\ln(C_s - C)I_{C_-}^C = K_{La}t \quad (9)$$

$$-\ln(C_s - C_t) + \ln(C_s - C_0) = K_{La}t \quad (10)$$

$$\ln(C_s - C_t) + \ln(C_s - C_0) = -K_{La}t \quad (11)$$

$$\ln \frac{C_s - C_t}{C_s - C_0} = e^{-K_{La}t} \quad (12)$$

$$\frac{C_s - C_t}{C_s - C_0} = e^{-K_{La}t} \quad (C < C_s) \text{ Çözeltide gaz absorpsiyonu} \quad (13)$$

Çözeltide gaz desorpsiyonu:

Eğer $C > C_s$ ise gazların desorpsiyonu oluşacaktır.

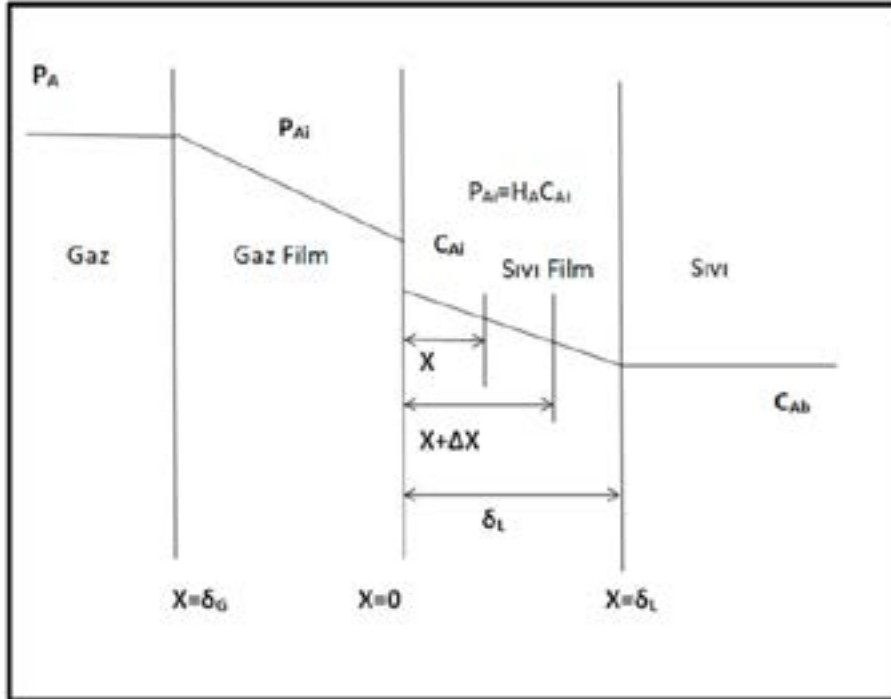
$$\frac{dC}{dt} A_s h = -K(C - C_s) A_s \quad (14)$$

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{K}{h}(C - C_s) \quad (15)$$

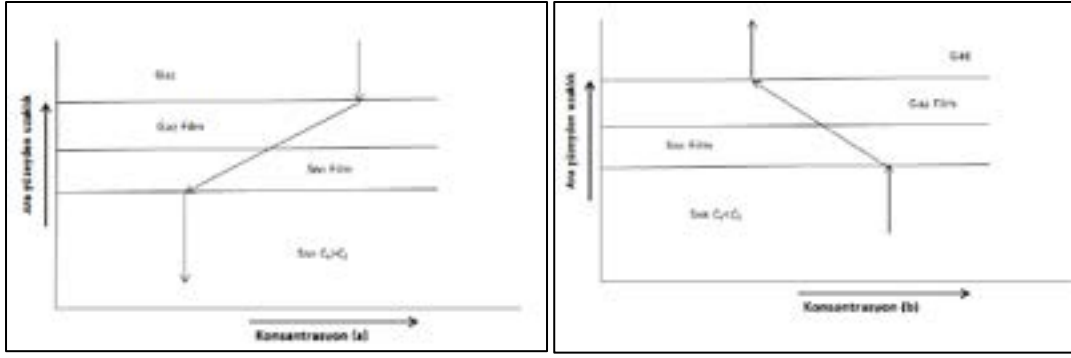
$$\int_{C_0}^C \frac{dC}{C - C_s} = -\frac{K}{h} \int_0^t dt \quad (16)$$

$$\frac{C_t - C_s}{C_0 - C_s} = e^{-(K/h)t} \quad \text{Çözeltiden gaz desorpsiyonu } (C_s \cong 0) \quad (17)$$

4. Sınır Tabakası Teorisi: Gaz transferi sırasında iki faz arasında bir sınır tabaka oluşur. Bu tabaka, gaz transfer hızını sınırlayan temel bir faktördür. Film teorisi, sınır tabakasının, transfer sırasında bir direnç oluşturduğu varsayılır. Çift film teorisi, hem gaz fazında hem de sıvı fazında bir sınır tabaka olduğu kabul edilir ve gazın her iki fazdan da geçmesi gerekir. İki film teorisi, gaz ve sıvı arasında bir arayüzey olduğunu ve her iki fazda da ince bir sınır tabakası (film) bulunduğunu varsayar. Bu sınır tabakaları, gaz transferine direnç oluşturan ana bölgeler olarak kabul edilir. Bu teoriye göre, bir gazın transferi gaz-sıvı arayüzünde var olduğu varsayılan iki film boyunca gerçekleşmelidir.



Şekil 1. İki Film Teori kavramı (17).



Şekil 2. Gaz ve Sıvı arasında ara yüzeyin iki film modeli (a) Absorpsiyon (b) Desorpsiyon (17).

1. **Sabit Sınır Tabakası:** Gaz ve sıvı fazlarında moleküler difüzyonun egemen olduğu ince bir sınır tabakası vardır.
2. **Arayüzey Dengesi:** Gaz ve sıvı fazları arasındaki arayüzeyde, gaz konsantrasyonu anında dengeye ulaşır.
3. **Taşıyım Modu:** Sınır tabakası boyunca gazın taşıyımını yalnızca moleküler difüzyon ile gerçekleştirir.
4. **Turbülans Etkisi:** Sınır tabakasının dışında, hem gaz hem de sıvı fazda karışma ve taşıyım türbülansla kontrol edilir.

İki film teorisine göre gaz transferi aşağıdaki adımlarla gerçekleşir:

1. Gaz Fazında Taşıyım:

- a. Gazın, gaz fazının derinliklerinden sınır tabakasına doğru taşınır
- b. Gaz molekülleri, konsantrasyon farkları nedeniyle sınır tabakasında difüzyonla hareket eder.

2. Ara Yüzeyde Denge:

- a. Gaz molekülleri, sınır tabakasını geçerek arayüzeye ulaşır.
- b. Arayüzeyde gazın kısmi basıncı ve sıvı içindeki çözünmüş gaz konsantrasyonu arasında denge kurulur (Henry Yasası ile tanımlanır).

3. Sıvı Fazında Taşıyım:

- a. Gaz, sıvıdaki sınır tabakasına geçer ve moleküler difüzyonla sıvının derinliklerine taşınır.

İki film teorisi, kütle transfer hızını aşağıdaki eşitlikle ifade eder:

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_G H} + \frac{1}{k_L} \quad (18)$$

Burada; K_L : toplam kütle transfer katsayısı (m/s); k_G : gaz fazındaki kütle transfer katsayısı (m/s); k_L : sıvı fazındaki kütle transfer katsayısı (m/s) ve H : Henry sabitidir.

Eğer bir fazdaki direnç diğerine göre çok büyükse, toplam transfer hızı bu büyük direnç tarafından kontrol edilir. Gaz fazındaki direnç etkinse, gaz fazında daha yüksek difüzyon sağlanmalıdır. Sıvı fazındaki direnç etkinse, sıvı içinde gaz çözünürlüğünü artıracak çözümler aranmalıdır.

5. Kütle Transfer Katsayısı: Gaz transfer hızını tanımlamak için kullanılan temel bir parametredir. Bu katsayı, transferin gerçekleştiği ortamın özelliklerine, yüzey alanına, türbülansa ve sıcaklığa bağlıdır (3).

Gaz transferi genellikle aşağıdaki denklemle ifade edilir:

$$N = k_L A (\Delta C) \quad (19)$$

Burada; N: gazın transfer hızı (mol/s veya kg/s); k_L : kütle transfer katsayısı (m/s); A: transfer yüzey alanı (m²) ve ΔC : konsantrasyon farkıdır (mol/m³).

Atmosfer %20,946 oksijen (O₂), %78,084 azot (N₂), %0,934 argon (Ar), %0,032 karbondioksit (CO₂) ve diğer eser gazlardan oluşur (Tablo 1). Barometrik basınç veya atmosfer basıncı, atmosferdeki her bir gazın uyguladığı kısmi basınçların toplamıdır. Her bir gazın kısmi basıncı, o gazın mol kesriyle doğru orantılıdır. Bu nedenle, 760 mmHg'lik standart sıcaklık ve basınçtaki oksijen için, kısmi basıncı 760 mmHg x 0,20946 veya yaklaşık 160 mmHg'dir. Gösterge basıncı, toplam basınçtan atmosfer basıncı çıkarılarak elde edilen değere eşittir. Suda, toplam gaz basıncı, tek tek gazların katkıda bulunduğu tüm kısmi gaz basınçlarının toplamıdır ve barometrik basınçtan büyük veya küçük olabilir.

Tablo 1. Havadaki temel gazlar (4).

Gaz	Hacim Yüzdesi (%)
Azot (N ₂)	78.084
Oksijen (O ₂)	20.946
Argon (Ar)	0.934
Karbondioksit (CO ₂)	0.036
Neon (Ne)	0.00182
Helyum	0.000524
Metan (CH ₄)	0.00015
Kripton (Kr)	0.000114
Hidrojen (H ₂)	0.00005

Bir gazın sudaki çözünürlüğü (mg/L), sıcaklığına, tuzluluğuna, gaz bileşimine ve toplam basınca bağlıdır. Tablo 1'den, oksijenin mol kesrinin havada 0,20946'dan saf oksijenle 1,0000'e çıkarılmasıyla oksijenin çözünürlüğünün veya konsantrasyonunun 10,08 mg/L'den 48,14 mg/L'ye (15°C'de) yükseldiği görülebilir).

Bir gazın çözünürlüğü aynı zamanda mutlak basıncıyla orantılıdır. Gaz basıncını artırmak, gaz çözünürlüğünü de orantılı olarak artıracaktır, yani gaz basıncını iki katına çıkarmak, o gazın çözünürlüğünü de iki katına çıkaracaktır. Basıncılı bir sisteme enjekte edilen suda veya derin bir kuyudan elde edilen suda daha yüksek gaz basınçları oluşur. Oksijen kaynağı olarak hava kullanıldığında ortaya çıkan bir sorun, hava basıncını artırmanın aynı zamanda nitrojen ve argonun

çözünürlüğünü normal hava doygunluğunun üzerine çıkarmasıdır. Havanın yüzdelik bileşiminin yükseklikle (90 km'ye kadar) değişmeyeceğini, ancak toplam basıncın yukarıda belirtildiği gibi değişeceğini unutmayın. Ek olarak, %100 nem koşullarının varsayılması yukarıdaki sayıları değiştirecektir; su buharı basıncı yaklaşık 10 ila 15 mmHg olacak ve sıcaklığa bağlıdır.

Tablo 2. Gazların Çözünürlüğü (mg/L) (17).

Gaz Türleri	Havada Çözünürlük (mg/L)*	Saf Gaz Çözünürlük (mg/L)*
Oksijen	10.08	48.14
Azot	16.36	20.95
Argon	0.62	65.94
Karbon dioksit	0.69	

*15 °C

Gaz transferi gazın bir fazdan diğer faza geçtiği bir proses olarak tanımlanabilir. Bu genellikle gaz fazdan sıvı faza geçiş şeklindedir. Sularda gaz transferi; suya klor, ozon, çözünmüş oksijen vb. gazları vermek veya CO₂, H₂S gibi gazları sulardan uzaklaştırmak amacıyla yapılır. Bir gazın sudaki çözünürlüğü, gazın cinsine, suyun sıcaklığına, sudaki kirleticilerin konsantrasyonlarına bağlıdır. Eğer herhangi bir gazın sıvı fazındaki konsantrasyonu mevcut koşuldaki (basınç, sıcaklık, safsızlık vb.) denge konsantrasyonundan düşük ise gaz hava fazından sıvı fazına geçiş yapar (gaz absorpsiyonu); eğer sıvı fazdaki konsantrasyon denge konsantrasyonundan yüksek ise sıvı fazından gaz fazına geçiş olur (desorpsiyon). Denge durumunda sıvı içindeki gaz konsantrasyonu doygun durumdadır.

Gerçekte bir gazın sıvı içindeki doygunluk konsantrasyonu, gazın, gaz ortamındaki konsantrasyonu ile doğru orantılıdır.

$$C_s = k_D C_g \quad (20)$$

Burada; C_s: gazın sıvı ortamındaki doygunluk konsantrasyonu (g/m³); C_g: gazın gaz ortamındaki konsantrasyonu (g/m³) ve k_D: yayılma katsayısıdır. Yayılma katsayısı k_D gazın ve sıvının cinsine, sıcaklığına bağlı olarak değişir.

Tablo 3. Gazların Yayılma Katsayıları (k_D) (10).

Parametre	Mol ağırlığı (g/mol)	Yoğunluk (0 °C ve 101.3 kPa) (kg/m ³)	Yayılma Katsayısı (k _D)			
			0°C	10°C	20°C	30°C
Hidrojen, H ₂	2.016	0.08988	0.0214	0.0203	0.0195	0.0189
Metan, CH ₄	16.014	0.7168	0.0556	0.0433	0.0335	0.0306
Azot, N ₂	28.01	1.251	0.0230	0.0192	0.0166	0.0151
Oksijen, O ₂	32.00	1.429	0.0493	0.0398	0.0337	0.0296
Amonyak, NH ₃	17.03	0.771	1.300	0.943	0.763	-
Hidrojen sülfür, H ₂ S	34.08	1.539	4.690	3.65	2.87	-
Karbon dioksit, CO ₂	44.01	1.977	1.710	1.23	0.942	0.738
Ozon, O ₃	48.00	2.144	0.641	0.539	0.395	0.259
Hava	-	1.2928	0.0288	0.0234	0.0200	0.0179

Bir gazın gaz ortamındaki konsantrasyonu

$$C_s = k_D \frac{f(p - p_w)}{R} M_q \quad (21)$$

denklemleri ifade edilebilir.

Burada; f: kuru havada gazın hacim olarak yüzdesi; p: gaz basıncı; p_w : buhar basıncı; M_q : gazın molekül ağırlığı; R: gaz sabiti (8.3145 J/K.mol) ve T: mutlak sıcaklıktır. P_w , buhar basıncı, sıcaklığa bağlı olarak değişir.

Çözünmüş oksijenin sudaki doygunluk değerinin bulunması için çeşitli ampirik denklemler kullanılabilir. 4-30°C arasındaki su sıcaklıkları için:

$$C_s = \frac{468}{31.6 + T} \quad (22)$$

Doygunluk değerinin bulunmasında aşağıdaki formül de kullanılabilir.

8.3. Gaz transferi

Çevre Mühendisliğinde ok sayıda atıksu arıtma işleminin temel prosesidir. Evsel ya da endüstriyel amaçlı kullanım için uygun bir su gerektiğinde veya kanalizasyon ve diğer atık suların güvenli ve zararsız bir biçimde ortama deşarjı söz konusu olduğunda gazların su ortamı içine ya da dışına olan transferleri önem taşımaktadır (7). Oksijenin düşük çözünürlüğü ve bu nedenle havadan suya oksijen transferinin yavaş olması, aerobik atıksu arıtımı için gerekli oksijenin, normal olarak hava ve su arasında mevcut olan tabii temas yüzeyinden girmesine imkan vermez. Bu sebeple ilave temas yüzeyinin meydana getirilmesi gerekir.

8.3.1. Gaz Transferinde Amaç

1. Suya, kötü tat ve koku veren uçucu organik maddeler ve H_2S gibi bileşiklerin giderilmesi
2. Suların dezenfeksiyonu
3. Suya oksijen kazandırmak veya karbondioksit gidermek veya kazandırmak
4. Su arıtımında eğer giderilmediği takdirde girişim yapabilecek kirlleticiler var ise onların uzaklaştırılması (klorlama öncesi H_2S giderimi, yumuşatma öncesi CO_2 giderimi gibi)
5. Demir ve manganın okside edilmesi

8.3.2. Gaz Transferini (Oksijen Transferi) Etkileyen Faktörler

Havalandırmanın performansı birkaç faktörden etkilenmektedir:

1. Sıcaklık
2. Çözünmüş oksijen konsantrasyonu
 - a) Su için doygunluk değeri
 - b) Atıksu için doygunluk değeri
 - c) Havalandırma tankının çalışma şartlarında

3. Havalandırma karakteristiği

- a) Türbülans, püskürtme
- b) Karıştırma hızı
- c) Daldırma derinliği

1. Sıcaklık: Sıcaklık arttıkça K_{La} değeri artmaktadır.

$$K_{La}(T^{\circ}C) = K_{La}(20^{\circ}C)\theta^{(T-20)} \quad (23)$$

Burada; $K_{La}(T^{\circ}C)$: T sıcaklıktaki oksijen transfer katsayısı (s^{-1}) ve $K_{La}(20^{\circ}C)$: $20^{\circ}C$ sıcaklıktaki oksijen transfer katsayısıdır (s^{-1}). $\theta = 1.015$ ile 1.040 arasında değişir. Genellikle hem difüzyonlu hem de mekanik havalandırma cihazları için 1.024 kabul edilir. Eğer K_{La} değeri $20^{\circ}C$ 1.0 ise $30^{\circ}C$ de bu değer 1.25 'dir ve sıcaklık $10^{\circ}C$ düştüğünde K_{La} 0.75 'e düşer.

2. Çözünmüş Oksijen Konsantrasyonu:

Temiz sular için geçerli çözünmüş oksijen değerleri (8), atıksulardaki değişik maddelerin varlığı nedeniyle atıksular için geçerli değildir. Atıksular için doygunluk konsantrasyonu (C_s) tasfiye tesisinin çıkış suyunu, bir gece boyunca havalandırarak deneyde bulunur. Bu temiz sudaki değer $\%90-98$ ' i kadardır.

$$\beta = \beta_{(atık\ su)} / \beta_{(temiz\ su)} \quad (24)$$

β suda tuzlar, partiküller ve yüzey aktif maddeler gibi bileşenlerin oksijen çözünürlüğünü etkilemesi nedeniyle kullanılır. Örneğin oksijenin tuzlu sularda doygunluk konsantrasyonu daha düşüktür. β değeri, atıksular için genellikle 0.95 olarak alınır. Doygunluk konsantrasyonundan başka, işletme şartları altında havalandırma havuzu veya lagünlerdeki gerçek çözünmüş oksijen konsantrasyonunu da bilmeye ihtiyaç vardır. Nitrifikasyonun arzu edilmediği normal aktif çamur sistemlerinde, çözünmüş oksijen konsantrasyonu $0.5-1.0$ mg/L arasında bulunur. Genel olarak nitrifikasyonun arzu edildiği uzun havalandırma sistemlerinde (oksidasyon hendekleri) ise çözünmüş oksijen konsantrasyonu 1.5 ila 2.0 mg/L arasında bulunur.

8.4. Havalandırma Karakteristiği

Havalandırmadan amaç gazların sulara transferi veya sulardan giderilmesidir. Bunlar aşağıdaki şekilde sıralanabilir (9).

a) Oksijen Kazandırmak

Demir (Fe^{++}) ve manganın (Mn^{++}) oksidasyonu veya amonyumun (NH^+) giderilmesi için oksijen gerekli olduğu hallerde, biyolojik arıtmadagerekli oksijenin sisteme verilmesi için ve nehirveya göllerde çözünmüş oksijen standartlarının karşılanması için sisteme oksijen verilmesi gerekmesi durumlarında, suya oksijen transferi söz konusudur.

b) Karbon Dioksit Gidermek veya Kazandırmak

Karbon dioksitin (CO_2) bazen sudan giderilmesi, bazen da suya verilmesi durumu söz konusudur. Sudaki karbonat dengesini ayarlamak için bir miktar karbon dioksitin sistemden uzaklaştırılması gerekebilir. Kireç-soda yöntemi ile sertlik giderilmesinde ise suya karbon dioksit verilmesi lüzumludur.

c) Hidrojen Sülfür Gidermek

Suda istenmeyen koku ve tadın giderilmesi, metallerin korozyonun azaltılması ve çimentonun ayrışmasının önlenmesi için hidrojen sülfürün (H₂S) giderilmesi gerekir. Havalandırma ile H₂S büyük bir verimle giderilebilir (11, 13).

d) Metan'ın Giderilmesi

Anaerobik ayrışmanın ürünlerinden metanın sudan giderilmesinde de havalandırma kullanılır.

e) Uçucu Yağlar ve Kimyasal Maddelerin Giderilmesi

Bu maddeler suya istenmeyen tad ve koku verdiklerinden ve sağlığa zararlı olduklarından yağlar ve kimyasal maddelerden uçucu olanlar, havalandırma ile giderilebilir.

f) Suların Dezenfeksiyonunda

Suların dezenfeksiyonunda kullanılan klor (Cl₂) ve ozon (O₃) gibi gazların suya verilmesi durumlarında gaz transferi bahis konusudur.

8.5. Havalandırıcıların Sınıflandırılması

Su ve kullanılmış arıtımında kullanılan havalandırıcıları dört sınıfta toplamak mümkündür.

A. Cazibe ile çalışanlar

1. Kademeli Havalandırıcılar
2. Eğik Düzlem Şeklindeki Havalandırıcılar
- 3- Düşümlü Havalandırıcılar
- 4- Damlatmalı Filtreler.

B. Püskürtücüler

C. Basıncılı Hava ile Havalandırma

D. Mekanik Havalandırıcılar

8.6. Havalanma Hızı Katsayısı

Gaz transfer hızı, çözünmüş oksijen eksikliği ile doğru orantılıdır.

$$\frac{dC}{dt} = k_2(C_s - C) \quad (25)$$

Burada; k₂: havalanma hızı katsayısıdır. t=0 için C=C₀ olduğu durumda denklem integre edilirse:

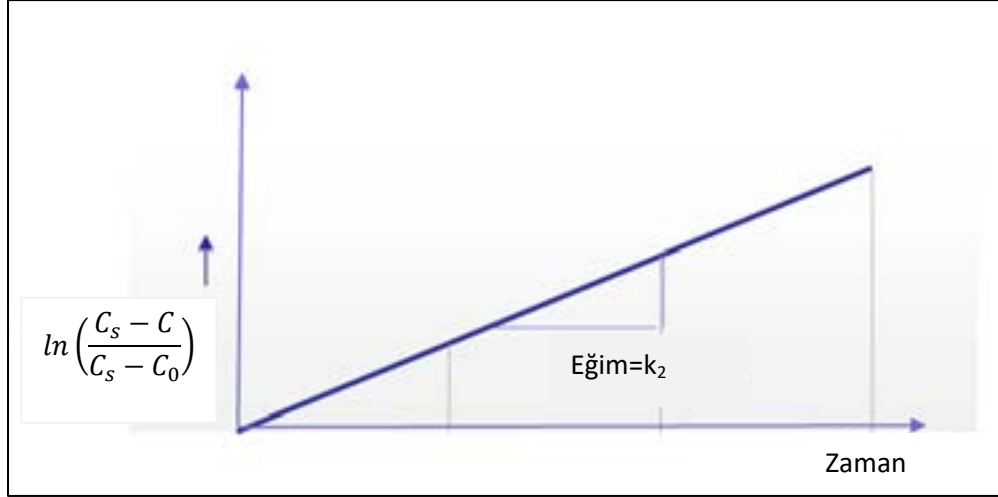
$$C = C_2 - (C_s - C_0)e^{-k_2 t} \quad (26)$$

bağıntısı elde edilir.

Havalanma hızı katsayısı k₂ sıcaklıkla değişir. k₂ ile sıcaklık arasındaki ilişki:

$$(k_2)_{10} = (k_2)_T \times 1.0188^{(10-T)} \quad (27)$$

Burada; $(k_2)_{10}$: 10 °C sıcaklıkta havalanma hızı katsayısı ve (T^{-1}) ve $(k_2)_T$ T °C sıcaklıkta havalanma hızı katsayısıdır (T^{-1}) . k_2 'nin tayini için başlangıçtan itibaren belirli zaman aralıklarında çözülmüş oksijen konsantrasyonları ölçülür. Yatay eksen zaman eksen, dikey eksen $(-\ln[(C_s - C)/(C_s - C_0)])$ olmak üzere çizilen eksen takımında noktalar arasından geçirilen doğrunun eğimi k_2 'yi verir.



Şekil 3. Havalanma hızı katsayısı tayini (18).

8.7. Oksijenlenme Kapasitesinin Belirlenmesi

Suya oksijen verilmesi işlemlerinde en önemli parametrelerden birisi oksijen alma kapasitesidir (O_c).

$$O_c = k_2 C_s \quad (28)$$

Burada; O_c : oksijen alma kapasitesi (gO_2 / m_3s) ve C_s : standart şartlarda çözülmüş oksijenin doygunluk değeridir (gO_2 / m^3).

Standart şartlardan basınç olarak deniz seviyesindeki basınç 101.3 kPa veya 760 mmHg basıncı alınır. $C_0 = 0$ dır. Standart sıcaklık olarak Avrupa ve Amerika uygulamalar değişiktir. Avrupa'da standart sıcaklık olarak 10 °C, Amerika'da ise 20 °C alınmaktadır.

8.8. Havalandırıcılar ve Tasarımı

8.8.1. Düşümlü (Savak) Havalandırıcılar

Kademeli havalandırıcılar, düşümlü havalandırıcılar gibi havalandırıcılarda denklemdeki t zamanının belirlenmesi zor hatta imkansız gibidir. Bu yüzden hesaplarda kolaylık olması açısından verim sabiti ifadesi verilmiştir:

$$K = \frac{C - C_0}{C_s - C_0} \quad (29)$$

Kararlı halde havalandırma için başlangıçtan itibaren geçen süre t_k ile gösterilirse ifadesi elde edilir.

$$\frac{C_s - C_0}{C_s - C_e} = e^{-k_2 t} = \text{sabit} = 1 - K \quad (30)$$

Tek düşümden ibaret olan havalandırıcılarda verim sabiti K değeri, düşüm yüksekliğine, sıcaklığa ve suyun kirlilik derecesine bağlıdır.

Temiz suda $K = 0,45 (1+0,046 T)h$; atıksularda $K = 0,36 (1+0,046 T)h$ ve kanalizasyon suyunda $K = 0,29 (1 + 0,046 T)h$ şeklinde hesaplanabilir. Burada; T: suyun sıcaklığı (°C) ve h: düşüm yüksekliğidir (m). Tek düşümlü havalandırmanın verimliliği düşüm yüksekliğiyle doğru orantılı olarak değişmektedir (13).

Düşümlü havalandırıcılarda havalandırma verimliliği (O_e):

$$O_e = \frac{KC_2}{\eta gh} \quad (31)$$

Burada; O_e : havalandırma verimliliği (mg O_2 /J); h: düşüm yüksekliği (m); η : verim ve Ng: güçtür (J/s).

A. Kademeli Havalandırıcılar

Tek düşümlü havalandırıcılarda düşük yüksekliğinin 0,7 m den fazla olması halinde havalandırma verimliliğinin azaldığı ifade edilmişti. Tek düşümdeki bu mahzuru ortadan kaldırmak için basamak şeklinde kademeli havalandırma uygulanabilir.

Kademeli havalandırıcılarda oksijen transferinin matematik bağıntısının ifadesinde:

$$(C_e - C_0) = K(C_s - C_0) \quad (32)$$

denkleminde faydalanılabilir.

A. Çok Katlı Tablalı Havalandırıcılar

Çok katlı tablalı havalandırıcılarda su, yukarıdan latalı, delikli veya tel örgülü tabanla teşkil edilmiş bir seri tablanın üzerine dağıtılarak verilir ve aşağı düşen su en altta bulunan havuzda toplanır. Kule şeklindeki çok katlı tablalı havalandırıcılar genellikle kapalı inşa edilirler ve karbondioksit ve amonyağın sulardan gideriminde kullanılır. Su yukarıdan aşağı dökülürken, aşağıdan yukarıya hava verilir.

B. Fıskiyeli Havalandırıcılar (Püskürtücüler)

Fıskiyeli havalandırma, içme suyu tasfiyesinde daha çok suya oksijen kazandırmak veya karbondioksit gidermek için kullanılır. Fıskiyeli havalandırıcılarda su, düşey veya eğimli bir açı ile yukarı doğru püskürtülür. Bu işlem sırasında su, havada küçük taneciklere, zerrelere ayrılır. Püskürtücüler, bir boru şebekesi üzerine yerleştirilmiş sabit ağızlıklardan ibarettir. Bunların verimleri yüksektir ve görünüşleri güzeldir. Ancak geniş bir sahaya ihtiyaç gösterirler. Bu yüzden açıkta inşa edilirler. Dolayısıyla soğuk havalarda işletme güçlüklerine neden olurlar.

C. Kabarcıklı Havalandırıcılar

Belli basınç altındaki hava, ince kabarcıklı ya da kaba kabarcıklı dağıtım sistemi ile su ortamına verilir. Difüzörlü havalandırmada amaç, mümkün olduğu kadar küçük hava kabarcıkları oluşturarak birim hacimdeki hava başına en fazla sıvı-gaz ara geçiş yüzeyini oluşturmaktır. Hava dağıtım

difüzörleri kullanılarak gerçekleştirilen gaz transfer işlemleri çoğunlukla su içerisine oksijen absorpsiyonu sağlamak için uygulanmaktadır.

D. Mekanik Havalandırıcılar

Bu cins havalandırıcılar düşey milli veya yatay milli olabilir. Mekanik havalandırıcılar esas itibariyle kullanılmış su tasfiyesinde kullanılırlar.

1.9. Gaz Transferi Havalandırma Tasarım Örnekleri

Örnek 1.

20 °C sıcaklıkta su ile dolu olan 560 m³ hacmindeki bir havalandırma tankında toplam çözünmüş katı madde konsantrasyonu 1,2 g/L'dir. Yapılan ön çalışmalar genel gaz transfer katsayısının 4,76 saat⁻¹ olduğunu göstermiştir. Difüzörlerden saatte 6000 m³ hava sisteme beslenmektedir. Havanın özgül ağırlığı 0,67 kg/m³ olarak verilmektedir. Havalandırma takındaki suda çözünmüş oksijen derişimi 1,8 mg/L olduğu anda havalandırma verimini hesaplayınız.

Çözüm:

$$\text{Verim (\%)} = \frac{\text{Suya aktarılan O}_2(\text{kg})}{\text{Sisteme aktarılan O}_2(\text{kg})} \times 100$$

Suya Aktarılan Oksijen;

$$C_s = \frac{475 - 2,65C_{ds}}{33,5 + (T - 273)} \quad C_s = \frac{475 - 2,65 \times 1,2}{33,5 + (293 - 273)} = 8.82 \text{ mg/L}$$

Bu doygunluk derişiminin tüm tank için değişmediğini varsayarak;

$$\frac{dC}{dt} = 4.76(8.82 - 1.8) = 33.42 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \cdot \text{sa}$$

Bu oksijen transfer hızı değerini kullanarak 1 saatte suya aktarılan oksijen miktarı; = 33,42 mg/L.sa x 1000 L/m³ x 560 m³ x 1 kg/10⁶ mg = 18,71 kg/sa

Sisteme beslenen oksijen miktarını hesaplamak için önce, hava miktarının bulmak gerekir.

$$\text{Hava miktarı} = 6000 \text{ m}^3 \text{ hava/sa} \times 0,67 \text{ kg hava/m}^3 \text{ hava} = 4020 \text{ kg hava/sa}$$

Hava içerisinde ağırlıkça % 23 oksijen olduğu kabul edilirse,

$$\text{Oksijen miktarı} = 4020 \text{ kg hava/sa} \times 0,23 = 924,6 \text{ kg O}_2 / \text{sa}$$

$$\text{Buna göre oksijen transfer verimi } (\eta); \eta = \frac{18,71 \text{ kg/sa}}{924,6 \text{ kg/sa}} \times 100 = \% 2,02$$

Örnek 2.

Laboratuvar havalandırma sonuçları tabloda verilmiştir.

$$V=18.0 \text{ L}; Q=42.47 \text{ L/sa}; P_{\text{difüzör}}=80 \text{ mmHg}; T=23^\circ\text{C}; P_a=623 \text{ mmHg}; \text{Difüzör derinliği}=30.5 \text{ cm}.$$

Tablo 1. Örnek 2 için Veriler

Zaman	C (mg/L)	(C _s -C) (mg/L)	[(C _s -C)/(C _s -C ₀)]
0	2.0	5.2	1.0
1	2.0	5.2	1.0
2	2.1	5.1	0.98
3	2.5	4.7	0.90
4	2.6	4.6	0.88
5	3.1	4.1	0.79
7	3.4	3.8	0.73
9	4.2	3.0	0.58
11	4.4	2.8	0.54
13	5.1	2.1	0.40
15	5.4	1.8	0.35
17	5.7	1.5	0.29
19	5.8	1.4	0.27
21	6.2	1.0	0.19

Doyma konsantrasyonu, difüzör daldırma derinliğinin yarısındaki basınç için elde edilir:

$$\begin{aligned}
 p(\text{kabarcık}) &= p_a + \gamma_w \cdot h_0 \\
 &= \left[\frac{623 \text{ mmHg}}{760 \text{ mmHg}} \right] \cdot 101.325 \text{ kPa} + \left[\frac{1.00 \text{ kg. su}}{\text{m}^3 \text{ su}} \right] \times \left[\frac{9.91 \text{ m}}{\text{s}^2} \right] \cdot (0.152 \text{ m su derinliği}) \\
 &= 83060 \text{ kPa} + 1.49 \text{ kPa} = 84.55 \text{ kPa} = 634 \text{ mmHg}
 \end{aligned}$$

$C_s(\text{O}_2, P = 760 \text{ mmHg}, T = 23^\circ\text{C}) = 40,87 \text{ mg O}_2/\text{L/atm O}_2$ Herhangi bir yükseklikteki hava için oksijenin mol kesri, $X(\text{O}_2) = 0,209476$

O_2 'nin kısmi basıncı $p(\text{O}_2, 632 \text{ mmHg}) = 0,209476 \times 634 \text{ mmHg} = 132,4 \text{ mmHg} = 0,175 \text{ atm O}_2$

Henry yasasını, $C_s(\text{O}_2) = H \cdot p(\text{O}_2)$ uygulayarak;

$C_s(\text{O}_2) = (40,87 \text{ mg O}_2/\text{L /atm O}_2) (0,175 \text{ atm O}_2) = 7,15 \text{ mg O}_2/\text{L}$ bulunur.

Örnek 3.

Verilen: $Q = 8000 \text{ m}^3/\text{gün}$ ($333 \text{ m}^3/\text{saat}$) (veya $2,1 \text{ mgd}$) ve $[\text{BOI}_{\text{giriş}} - \text{BOI}_{\text{çıkış}}] = 200 \text{ mg/L}$ ($0,200 \text{ kg/m}^3$) olduğunu varsayalım, bu da $J(\text{O}_2) = 67 \text{ kg O}_2/\text{saat}$ sonucunu verir.

Reaktör için tutulma süresinin $\theta = 6$ saat olduğunu ve $V_{\text{reaktör}} = (333 \text{ m}^3/\text{saat}) 6 \text{ saat} = 2000 \text{ m}^3$ olduğunu varsayalım. Tek bir $2,13 \text{ m}$ ($7,0 \text{ ft}$) pervanenin kullanılmıştır ve açıklanan havuza yerleştirildiğinde Tablo'da karakteristik eğri verileri verilmiştir. Havuzun deniz seviyesinde olduğunu ve $T = 20^\circ\text{C}$ olduğunu varsayalım. Doğru akım motorunun kullanıldığını (dev/dak) ve harcanan gücün 60 rpm'de harcanan 60 kW ile dönme hızına orantılı olduğunu varsayalım.

Tablo 2. Örnek 3 için Veriler

Pervane hızı (rpm)	W(O ₂)(kg.O ₂ /kw-sa)	
	D _{karıştırıcı} =1.83 m	D _{karıştırıcı} =2.13 m
20	0.6	1.0
25	1.4	1.35
30	1.85	2.5
35	2.2	2.7
40	2.4	2.8
45	2.45	2.7
50	2.3	2.5
55	1.8	2.8
60	1.5	2.1

Gerekli K_{La}'yı belirleyin

Çözüm:

K_{La}(gerekli) ;

$$J(O_2) = \alpha a K_{La} (\beta C_s - C) \cdot V_{\text{reaktör}} \rightarrow 67 \text{ kg } O_2 / \text{sa}$$

$$= 1.0 K_{La} [(1.0 \times 0.008) - 0.002] \text{ kg } O_2 / \text{m}^3 \times 2000 \text{ m}^3 \rightarrow K_{La} = 5.6 \text{ sa}^{-1}$$

Örnek 4 Gaz Yoğunluğunun Hesaplanması

Standart sıcaklıktaki hava, T=20 °C ve standart basınç, p(deniz seviyesi)=101.325 kPa. Hava yoğunluğunu, r(hava, ST) ve havadaki oksijenin yoğunluğunu, r(O₂, ST) standart koşullar için hesaplayın.

Çözüm:

Referans olarak, eşdeğer MA(hava)=29.964 g/mol ve havadaki oksijenin mol kesri, X(O₂/hava)=0.209476.

$$\rho(\text{hava, ST}) = \frac{101.325 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}}{8.314 \frac{\text{Nm}}{\text{mol K}} (273.15 + 20) \text{K}} \cdot \frac{28.964 \text{ g hava}}{\text{mol hava}} \cdot \frac{\text{kg}}{1000 \text{ g}} = 1.204 \text{ kg hava/m}^3$$

$$\rho(O_2, \text{ST}) = \frac{0.209476 \cdot 101.325 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}}{8.314 \frac{\text{Nm}}{\text{mol K}} (273.15 + 20) \text{K}} \cdot \frac{31.9988 \text{ g } O_2}{\text{mol } O_2} \cdot \frac{\text{kg}}{1000 \text{ g}} = 0.2787 \text{ kg } O_2 / \text{m}^3$$

J(Aktarılan O₂, ST): standart koşullar için oksijen transfer oranıdır (aktarılan kg O₂/saat); J(Verilen O₂, ST): standart koşullar için verilen oksijenin kütle oranıdır (verilen kg O₂/saat); oksijenin kütle akılarının hesaplanması; J(Aktarılan O₂, ST) = K_{La}(20) . C*(p =1.00 atm, 20 °C). V(reaktör) ; J(Verilen O₂, ST) = Q' ρ(1:00 atm'de O₂, T=20 °C)= Q' ρ(O₂, ST)

Burada; K_{La}(20 °C): genellikle temiz suda gerçek sistem için havalandırma testinde elde edilen kütle transfer katsayısıdır, 20 °C'ye dönüştürülmüştür (h⁻¹); C*(p=1.00 atm, 20 °C) varsayımsal bir hava basıncı için havalandırma havuzundaki çözünmüş oksijen konsantrasyonudur,

$p(\text{atm})=1.00 \text{ atm}$, $T=20 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $W=\text{temiz su (kg O}_2/\text{m}^3)$; $V(\text{reaktör})$ havalandırma havuzunun hacmidir (m^3); $Q'(\text{A havuz})$ havalandırma havuzundaki difüzör sistemine hava akışıdır (m^3/s); $\rho(1.00 \text{ atm'de O}_2, T=20 \text{ }^{\circ}\text{C})$; $\rho(\text{hava})= 1.00 \text{ atm, } T=20 \text{ }^{\circ}\text{C (kg O}_2/\text{m}^3)$; $\rho(\text{O}_2, \text{ST})$ önceki tanımla aynıdır, yani standart koşullar için oksijen gazının yoğunluğudur, ($\text{kg O}_2/\text{m}^3$); Oksijenin yoğunluğu, $\rho(\text{O}_2)$, herhangi bir basınç ve sıcaklık için ideal gaz yasasından hesaplanabilir.

$$\rho(\text{O}_2) = \frac{p(\text{O}_2) \text{MA}(\text{O}_2)}{RT \cdot 1000}$$

Burada; $\rho(\text{O}_2)$: oksijenin kütle yoğunluğudur ($\text{kg O}_2/\text{m}^3$); $p(\text{O}_2)$ atmosferdeki oksijenin kısmi basıncıdır, (N/m^2); R : gaz sabitidir ($8,314 \text{ N m/mol } ^{\circ}\text{K}$); T : mutlak sıcaklıktır ($^{\circ}\text{K}$) ve $\text{MA}(\text{O}_2)$: oksijenin moleküler ağırlığıdır ($31,9988 \text{ g/mol}$).

Referanslar

1. Ardalı, Y. (t.y.). *Çevre mühendisliğinde temel işlemler I ve II ders notları*. <https://www.scribd.com/presentation/640288790/Hava-ile-S%C4%B1y%C4%B1rma>
2. Ardalı, Y. (2022). *Gaz transferi ve havalandırma*. <https://avys.omu.edu.tr>
3. Çevre ve Orman Bakanlığı, & Süleyman Demirel Üniversitesi. (2009). *Çevre görevlisi eğitimi ders notları: Su ve atıksu arıtımında ileri arıtma teknolojileri – Arıtılmış atıksuların geri kullanımı*. Ankara.
4. Delft. (2005). *Water treatment: Principles and design* (MWH). <https://ocw.tudelft.nl/wp-content/uploads/Aeration-and-gas-stripping-1.pdf>
5. Fedorov, K., Cako, E., Dinesh, K., Soltani, C. R. D., Wang, Z., Khan, J. A., & Boczkaj, G. (2022). Cavitation-based process for water and wastewater treatment. In *The handbook of environmental chemistry*. Springer. https://doi.org/10.1007/698_2022_866
6. Förstner, U., Murphy, R. J., & Rulkens, W. H. (Eds.). (1997). *Environmental engineering: Biological and chemical treatment*. Springer-Verlag.
7. Huang, J. C., & Shang, C. (2007). Air stripping. In L. K. Wang, Y.-T. Hung, & N. K. Shamas (Eds.), *Handbook of environmental engineering: Vol. 4. Advanced physicochemical treatment processes* (pp. xx–xx). Humana Press.
8. Hussain, A., & Bhattacharya, A. (2019). *Advanced design of wastewater treatment plants: Emerging research and opportunities*. IGI Global. <https://doi.org/10.4018/9781522594581>
9. Wang, L. K., Hung, Y.-T., & Shamas, N. K. (2005). *Physicochemical treatment processes* (Vol. 3). In *Handbook of environmental engineering*. Humana Press.
10. Farrokhpay, S. (Ed.). (2021). *Water treatment plants: Technology and approaches* (e-book ed.). ARCLER Press. ISBN: 978-1-77407-854-9 (e-book), 978-1-77407-655-2 (Hardcover).
11. Orman ve Su İşleri Bakanlığı Su Yönetimi Genel Müdürlüğü, & Yıldız Teknik Üniversitesi. (2013). *Su arıtma tesislerinin tasarım ve işletme esasları*. Ankara.
12. Popel, H. J. (1976). *Gas transfer in water treatment*. Delft University of Technology. <https://www.ircwash.org/sites/default/files/251-74AE.pdf>
13. Reynolds, T. D., & Richards, P. A. (1982). *Unit operations and processes in environmental engineering* (2nd ed.). PWS Publishing Company.
14. Sperling, M. (Ed.). (2017). *Wastewater characteristics, treatment and disposal* (Vol. 1). IWA Publishing.
15. Tahir, M. S., Sagir, M., & Tahir, M. B. (2023). *Advances in water and wastewater treatment technology*. Springer. <https://doi.org/10.1007/978-3-031-38315-2>
16. Tran, H. N. (2023). Editorial: Adsorption technology for water and wastewater treatments. *Water*, 15(15), 2857. <https://doi.org/10.3390/w15152857>
17. Whitman, W. G. (1923). Gas transfer. *Chemical & Metallurgical Engineering*, 29, 147.
18. Zangeneh, A., Abzalipour, S., Takdatsan, A., Yengejeh, R. J., & Khafaie, M. A. (2021). Mass transfer coefficient of ammonia in the air stripping process for municipal wastewater: An experimental study. *Advances in Environmental Technology*, 4, 289–304. <https://aet.irost.ir/>

9. REAKSİYON VE REAKTÖRLER

9.1. Reaksiyonlar

Çevre Mühendisliğinde reaksiyon (11), fiziksel, kimyasal veya biyolojik bir süreçte maddelerin dönüşümünü ifade eder. Bu dönüşüm, çevresel sistemlerde gerçekleşen temel süreçlerden biridir ve kirleticilerin giderimi, doğal döngüler ve atık/atıksu yönetimi gibi alanlarda önemli bir rol oynar.

9.1.1. Reaksiyon Türleri

Fiziksel Reaksiyonlar: Maddelerin kimyasal yapısı değişmeden fiziksel durumlarının veya fazlarının değişmesiyle oluşur. Örnek: Gazların sıvı faza transferi veya partiküllerin çökmesi vb.

Kimyasal Reaksiyonlar: Maddelerin kimyasal bağlarının kırılıp yeniden düzenlenmesiyle oluşur. Örnek: Atıksu arıtma tesislerinde, klor kullanılarak organik kirleticilerin oksidasyonu vb.

Biyolojik Reaksiyonlar: Mikroorganizmaların, organik ve inorganik maddeleri metabolize ederek dönüştürdüğü süreçlerdir. Örnek: Atık suların biyolojik arıtımı sırasında organik maddelerin mikroorganizmalar tarafından parçalanması vb.

9.1.2. Reaksiyonun Çevre Mühendisliğindeki Önemi

1. **Su Arıtımı:** Kimyasal ve biyolojik reaksiyonlar, su arıtma tesislerinde kirleticilerin giderimi için kullanılır.
2. **Hava Kirliliği Kontrolü:** Gaz fazındaki kirleticiler, katalitik veya fotokimyasal reaksiyonlarla dönüştürülür.
3. **Atık Yönetimi:** Çöplerin kompostlanması ya da biyogaz üretimi gibi süreçlerde biyolojik reaksiyonlar kullanılır.
4. **Toprak Arıtımı:** Kirlenmiş toprakların temizlenmesinde biyodegradasyon süreçleri uygulanır.

9.1.3. Reaksiyon Hızı

Reaksiyonların hızı, çevre mühendisliği tasarımlarında dikkate alınmalıdır. Örneğin kinetik modeller (3), reaksiyonun hangi hızla gerçekleşeceğini anlamamıza yardımcı olur. Reaksiyonların çevresel koşullara (pH, sıcaklık, oksijen durumu) bağlı olarak değişiklik gösterdiği dikkate alınır.

Reaksiyon hızı, bir kimyasal veya biyolojik reaksiyon sırasında reaktantların (giren maddelerin) konsantrasyonunun zamanla ne kadar hızlı azaldığını veya ürünlerin (çıkan maddelerin) konsantrasyonunun ne kadar hızlı arttığını ifade eder. Çevre mühendisliği sistemlerinde reaksiyon hızı, arıtma süreçlerinin tasarımı ve optimizasyonu açısından kritik öneme sahiptir.

Reaksiyon hızı, genellikle aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$r = -\frac{dC}{dt} \quad (1)$$

Burada; r: reaksiyon hızı (mol/L·s); C: reaktantın konsantrasyonu (mol/L) ve t: zamandır (s).

Reaksiyon Hızını Etkileyen Faktörler

1. **Konsantrasyon:** Reaktantların başlangıç konsantrasyonu, reaksiyon hızını doğrudan etkiler.
2. **Sıcaklık:** Sıcaklık arttıkça reaksiyon hızlanır.
3. **Katalizörler:** Reaksiyon hızını artıran maddelerdir.
4. **pH:** Biyolojik ve kimyasal reaksiyonlarda önemli bir parametredir.
5. **Karışım ve Difüzyon:** Homojen karışımlarda reaksiyon daha hızlı gerçekleşir.

Reaksiyon hızını hesaplamak için bir hız denklemi kullanılır:

$$r = kC^n \quad (2)$$

Burada; k: hız sabiti (reaksiyonun özelliğine ve çevresel koşullara bağlıdır); C: reaktant konsantrasyonu (mol/L) ve n: reaksiyon derecesidir.

9.1.4. Reaksiyon Dereceleri

Sıfırıncı Derece Reaksiyon (n=0): Hız, reaktant konsantrasyonundan bağımsızdır.

$$r = k \quad (3)$$

Birinci Derece Reaksiyon (n=1): Hız, reaktant konsantrasyonu ile doğru orantılıdır.

$$r = kC \quad (4)$$

İkinci Derece Reaksiyon (n=2): Hız, reaktant konsantrasyonunun karesiyle doğru orantılıdır.

$$r = kC^2 \quad (5)$$

Hız sabiti k, Arrhenius denklemiyle bulunabilir.

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (6)$$

Burada; A: frekans faktörü; E_a : aktivasyon enerjisi (J/mol); R: gaz sabiti (8.314 J/mol·K) ve T: sıcaklıktır (°K).

9.1.5. Kütle Denge Analizi: Kütle -Denge, kütlein korunumu prensibinin bir uygulamasıdır. Bir süreç/sistemdeki tüm kütlein bir kontrol hacmi altında korunması, kütle (veya malzeme) dengesi olarak adlandırılır.

Biriken madde = Giren madde – Çıkan madde $\pm$ Reaksiyonla değişen madde

$$\frac{dC}{dt}V = QC_0 - QC \pm r_C V \quad (7)$$

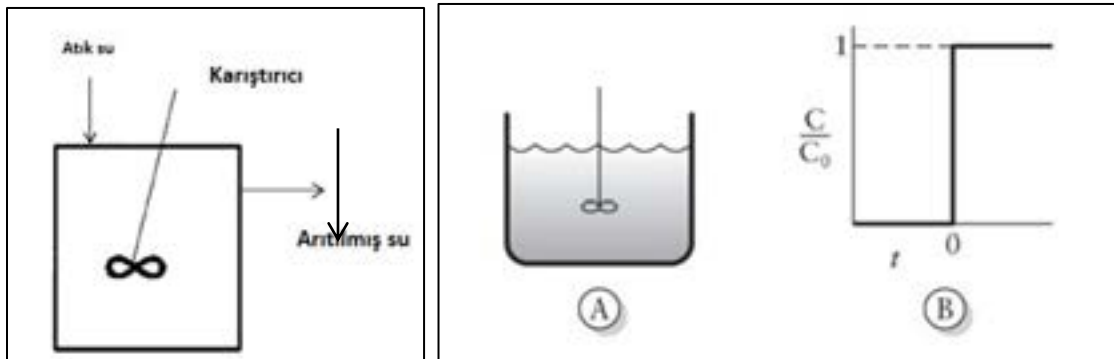
9.2. Reaktörler

Reaktör, içinde fiziksel, kimyasal ve biyolojik reaksiyonların meydana getirildiği tanklara veya havuzlara, reaktör denir (2,3). Çevresel kirlilik problemlerinin giderilmesinde çözüm önerileri getirirken, fiziksel, kimyasal ve biyolojik proseslerin neler olduğunu bilmek gerekir. Fiziksel arıtmayı sağlayan reaktörler olarak; kum tutucular, dengeleme havuzları, çökeltim havuzları vb. örnek verilebilir. Kimyasal arıtmayı sağlayan reaktörler olarak; pH ayarlama üniteleri, koagülasyon, flokülasyon vb. örnek verilebilir. Biyolojik arıtmayı sağlayan reaktörler olarak; aktif çamur, damlatmalı filtreler, biyodiskler vb. örnek olarak verilebilir. Reaksiyonların temel kinetik ve stokiyometrilere aynı kalmakla beraber, reaktif akımı ve karışım durumlarına göre değişen reaktör tipleri kullanılabilir. Reaktörleri madde akımının sürekliliği açısından iki gruba ayırabiliriz; kesikli reaktörler ve sürekli reaktörler. Reaktörler ayrıca karışım durumlarına göre de üç gruba ayrılır; piston akımlı, tam karışım ve gerçek akımlı reaktörler.

Reaktörler genel anlamda içinde gerçekleşen işlemin türüne göre seçilirler. İstenen verimi sağlayabilecek reaktör türünü seçmek Çevre Mühendisliği uygulamalarında en önemli konudur. Atıksuların arıtımında istenen deşarj kriterini sağlamak için, fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtmayı sağlayacak reaktörün seçimi çok önemlidir (5).

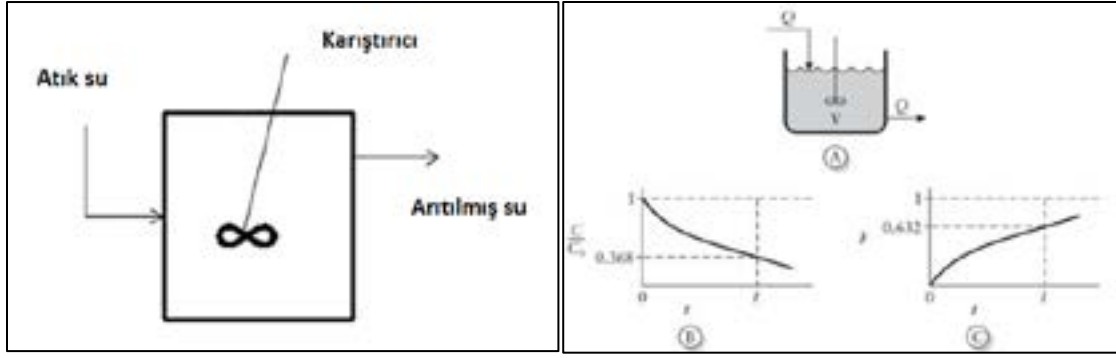
9.2.1. Tam Karışım Kesikli Reaktörler:

Reaktör doldurulup işlem yapılır. Reaktöre akım giriş çıkışı yoktur. Reaktörün sıvı içeriği tam karışımıdır. Kesikli reaktörü, çevre mühendisliğinde yaygın kullanılmayan reaktörlerdir. Kesikli reaktörleri genellikle küçük ölçekli işlemler, yeni süreçlerin test edilmesi, atıksuyun sürekli olmadığı işlemler için kullanılır. Bir kesikli reaktörünü modellemek için, herhangi bir anda reaktörün iyi karıştırıldığını ve böylece reaktördeki bileşimin, sıcaklığın ve basıncın her yerde aynı olduğunu varsaymamız gerekir.



Şekil 1. (A) Tam karışım kesikli reaktör, (B) C-dağılım eğrisi (8).

9.2.2. Sürekli Akışlı Tam Karışım Reaktör: Giriş akışı ile sürekli olarak beslenen ve aynı hızda çıkış yapan, içerisindeki akışkanın homojen şekilde karıştırıldığı bir reaktördür. Tanecikler, tanka girdiğinde tam karışım olur ve hemen tank içinde dağılırlar. Tanecikler konsantrasyonu ile orantılı olarak tankı terk ederler. Yuvarlak veya kare tanklarda tam karışım gerçekleşir.



Şekil 2. (A) Sürekli akışlı tam karışımli reaktör, (B) C-dağılım eğrisi, (C) F-dağılım eğrisi (8).

Tam karışım reaktörlerinde, kontrol hacmi içindeki içerik tamamen karışık (homojen) halde kalır. Bu tür sistemler genellikle karışımı sağlamak için karıştırıcı bir cihaza ihtiyaç duyar ve Sürekli Karıştırılan Tank Reaktörü (SKTR) olarak bilinir. Bu, sıcaklık, konsantrasyon ve reaksiyon hızının reaktördeki pozisyonundan bağımsız olmasını sağlar. Sürekli akış reaktörlerinde, kontrol hacmine sürekli bir giriş ve çıkış vardır. Bu nedenle, giriş ve çıkıştaki kütle akış hızı, kütle dengelemesinde dikkate alınması gereken bir faktördür. SKTR'ler basitçe iyi karıştırılan tanklar olup iyi karıştırılan sistemleri modellemek için kullanılır. SKTR'lerde bir maddenin çıkıştaki konsantrasyonu, reaktördeki konsantrasyonla eşittir.

Reaktör içinde konsantrasyon, sıcaklık ve diğer özellikler zaman içinde sabittir (kararlı durum).

SKTR'de kütle dengesi şu şekilde ifade edilir:

$$Q_{\text{giriş}}[C_{\text{giriş}}] - Q_{\text{çıkış}}[C_{\text{çıkış}}] + rV = 0 \quad (8)$$

Burada; $Q_{\text{giriş}}$: giriş debisi (L/s); $C_{\text{giriş}}$: giriş konsantrasyonu (mol/L); $Q_{\text{çıkış}}$: çıkış debisi (L/s); $C_{\text{çıkış}}$: çıkış konsantrasyonu (mol/L); r : reaksiyon hızı (mol/Ls) ve V : reaktör hacmidir (L).

Kararlı durum varsayımıyla:

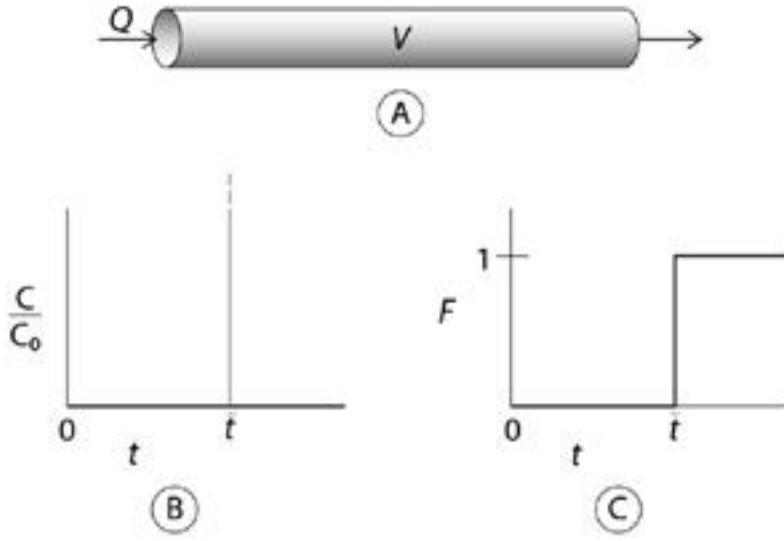
$$Q_{\text{giriş}}[C_{\text{giriş}}] - Q_{\text{çıkış}}[C_{\text{çıkış}}] = rV \quad (9)$$

Hız denkleminde $r = k[C_{\text{çıkış}}]^n$ yazılarak:

$$C_{\text{çıkış}} = \frac{C_{\text{giriş}}}{1 + kT} \quad (10)$$

9.2.3. Tampon Akış Reaktörü

Akışkan tanecikleri tank boyunca ilerlemekte ve aynı yönde deşarj edilmektedir. Tanecikler teorik bekleme süresine eşit sürede tankta kalırlar. Boyuna dispersiyon çok küçük veya minimumdur. Reaktörde uzunluk/genişlik oranı büyüktür.

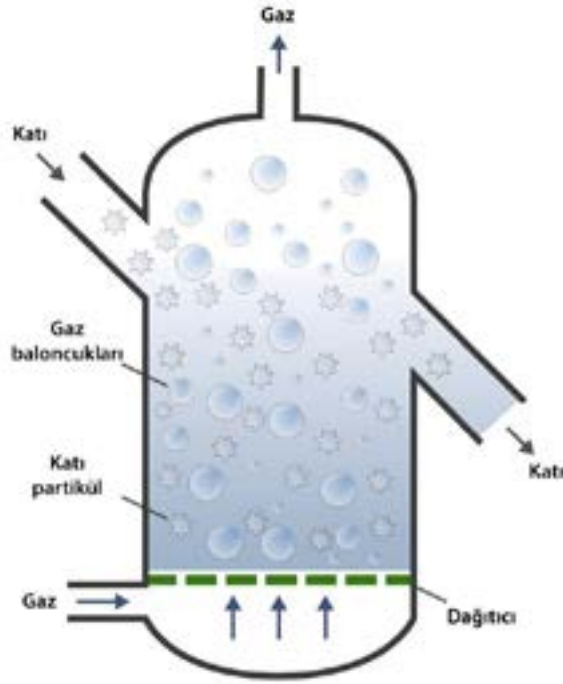


Şekil 3. (A) Piston akımlı reaktör, (B) C-dağılım eğrisi, (C) F-dağılım eğrisi (5, 8).

Bu tür akış, uzun tanklarda, uzunlamasına dispersiyonun minimal veya yok olduğu yüksek uzunluk/genişlik oranına sahip tanklarda yaklaşık olarak sağlanır.

9.2.4. Akışkan Yataklı Reaktörler

Akışkan yataklı reaktörler, yapısal olarak paket yataklı reaktörlere benzese de çalışma prensibi bakımından önemli farklılıklar gösterir. Bu reaktörlerde, katı parçacıklardan oluşan yatak, alttan verilen bir akışkanın (genellikle hava, gaz veya sıvı) etkisiyle süspansiyon haline gelir ve hareketli bir yapı kazanır. Akışkan yukarı doğru hareket ettikçe, yatak genişler ve "akışkanlaşmış" bir görünüm alır. Bu reaktörlerin en önemli özelliklerinden biri, yatak içindeki porozitenin — yani boşluk oranının — akışkanın hızına bağlı olarak ayarlanabilmesidir. Akışkanın hızı arttıkça, parçacıklar arasındaki mesafe büyür ve böylece porozite artar. Bu özellik, reaktörün kütle ve ısı transfer özelliklerinin dinamik olarak kontrol edilmesini sağlar. Akışkan yataklı reaktörler, homojen sıcaklık dağılımı, yüksek ısı transfer katsayısı ve reaktantlarla katı yüzeylerin sürekli temas halinde olması gibi avantajlar sunar.



Şekil 4. Akışkan yataklı reaktör (1).

9.2.5. Gerçek (Adi) Akımlı Reaktörler: Gerçek akımlı reaktörlerde piston akımlı ile tam karışım reaktör arasında yer alan bir kısmi karışım meydana gelir.

9.2.6. Paket Yataklı Reaktörler

Paket yataklı reaktörler, sabit bir yatak içerisine yerleştirilen çeşitli dolgu malzemeleriyle (örneğin kaya, kömür, seramik, plastik gibi) doldurulan ve akışkanın bu yatak içinden geçirildiği reaktör sistemleridir. Bu dolgu malzemeleri genellikle mikroorganizmaların tutunup büyümesine olanak tanıyan yüzey alanı sağlar, bu nedenle özellikle biyolojik arıtma süreçlerinde tercih edilirler. Bu reaktör tipinde akışkan (gaz veya sıvı) genellikle yukarıdan aşağıya doğru geçer ve dolgu malzemeleri arasındaki boşluklardan süzülerek ilerler. Bu yapı sayesinde hem biyolojik hem de kimyasal reaksiyonlar için gerekli temas süresi ve yüzey sağlanır. Anaerobik filtreler ve kesikli (aralıklı) çalışan damlatmalı filtreler, paket yataklı reaktörlerin yaygın uygulama örneklerindendir. Bu sistemlerde organik madde giderimi, dolgu malzemeleri üzerine yerleşmiş mikroorganizmalar aracılığıyla gerçekleştirilir. Paket yataklı reaktörlerin avantajları arasında basit tasarım, düşük enerji ihtiyacı ve işletme kolaylığı sayılabilir. Ancak, zamanla dolgu malzemeleri arasında tıkanma (kanal oluşumu) gibi sorunlar da yaşanabilir.

9.3. Reaktörün Çalışmasına Etki Eden Faktörler

Sıcaklık: Sıcaklık reaksiyonun ve katalistin özelliğine göre değişmektedir. Reaksiyondan çıkan ısınn reaktör sıcaklığının istenilen değerde tutulması açısından önemlidir. Aksi takdirde aşırı reaksiyonlar oluşarak hem dönüşümün azalmasına hem de katalistin bozulmasına neden olabilir. Bu yüzden reaktörün istenilen sıcakta tutulması için gerekli hassasiyet ve özen gösterilmelidir.

Viskozite: Viskozite, bir akışkanın, yüzey gerilimi altında yıpranmaya karşı gösterdiği direncin ölçüsüdür. Akışkanın akmaya karşı gösterdiği iç direnç olarak da tanımlanabilir. Süper akışkanlar hariç tüm gerçek akışkanlar yüzey gerilimine karşı direnç gösterir.

Yoğunluk: Birim zamanda akan akışkanın hacmine hacimsel akış hızı, kütleline ise kütleli akış hızı denir. Gaz ve sıvıların akışı, hacimsel veya kütleli akış hızları ile ölçülebilir. Akışkanın yoğunluğu bilirse bu büyüklükler birbirine dönüştürülebilir. Sıvının yoğunluğu sıvı koşullarından bağımsızdır, gazın yoğunluğu basınç, sıcaklığa ve gaz bileşimine bağlıdır.

Basınç: Basınç reaksiyonun özelliğine bağlı olarak dönüşümleri etkileyen önemli değişkenlerden biridir. Bazı proseslerde mümkün olan en düşük basınçta çalıştırmak dönüşümü arttırmaktadır. Basınç değişimleri reaktör içerisindeki gaz hızlarını ve dolayısıyla temas süresini etkilemektedir. Dönüşüm etkisi yüksektir. Ayrıca hızın çok fazla artması nedeniyle siklon kapasitelerinin zorlanmasına ve aşırı yüklenmesine neden olur.

9.4. Reaktörlerin Boyutlandırma Kriterleri

Bir reaktörü boyutlandırmak, o reaktörün hacminin ve çalışma koşullarının (sıcaklık, basınç, reaksiyon karışımının kompozisyonu) belirlenmesi demektir. Reaktör seçimindeki ana etken reaktör içinde meydana gelen reaksiyonun türüdür. Reaktör içerisinde meydana gelen reaksiyona etki eden ortamın sıcaklığı, pH değeri, basıncı, madde derişimi, bekleme süresi gibi parametreler boyutlandırma kriterleridir. Reaktörler çalışma şartlarına göre; kesikli (Batch) reaktör sürekli (Continuous) ve şekillerine göre; piston akımlı reaktörler ve tam karışımli reaktörlerdir.

Reaktör tasarımında kütle dengesi uygulanırken aşağıdaki kabuller yapılır:

1. Giren ve çıkan debi bir birine eşittir.
2. İzotermal koşullar mevcuttur.
3. Sıvı tam karışımliıdır.
4. Kimyasal reaksiyon meydana gelir.
5. Gerçekleşen reaksiyonlar 1. derecedendir.

9.5. Atıksu Arıtımında Reaktörler

9.5.1. Kesikli Reaktörler:

Kesikli reaktörler genellikle debisi küçük olan ve toksik madde içeren atıksuların arıtımında kullanılırlar. Kesikli reaktörlerde, madde dengesi yazılarak, reaksiyona giren maddenin çıkış derişimi, hidrolik bekleme süresi ve reaksiyonun hızı hesaplanabilmektedir.

Biriken madde = Giren madde – Çıkan madde ± Reaksiyonla değişen madde

$$\frac{dC}{dt}V = QC_0 - QC \pm r_c V \quad (11)$$

Burada; C_0 : reaktöre giren madde konsantrasyonu (mg/L); C : reaktörden çıkan madde konsantrasyonu (mg/L); r_c : reaksiyon hızı (mg/L.sa); V : reaktör hacmi (m^3); Q : atıksu debisi ($m^3/gün$) ve dC/dt : zamana bağlı olarak madde değişimidir.

Kesikli reaktörlerde reaksiyonun gerçekleştiği anda atıksu girişi ve çıkışı olmadığından, atıksu debisi $Q=0$ değerini almaktadır.

$$\frac{dC}{dt} = \pm r_c \quad (12)$$

Kesikli reaktörlerde birinci derece bir reaksiyonla madde bozunuyorsa, reaksiyon hızı ($r_c = -k.C$) bağıntısı ile ifade edilir. Reaksiyon hızı, aşağıdaki eşitlikte yerine konulursa;

$$\frac{dC}{dt} = -kC \rightarrow \int_{C_0}^C \frac{dC}{C} = -k \int_0^t dt \quad (13)$$

elde edilir.

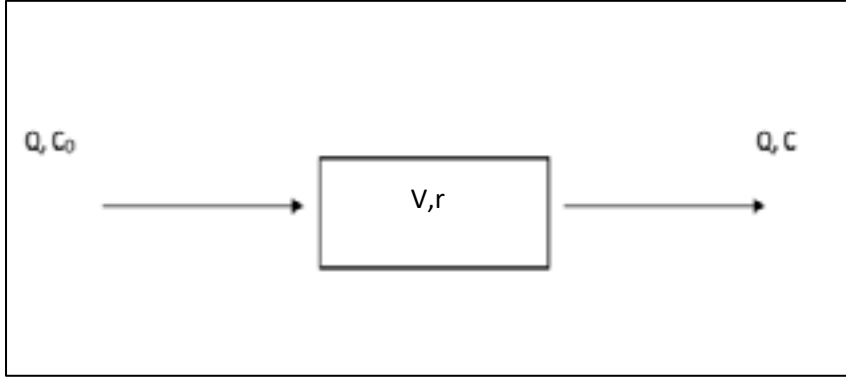
$$\ln \frac{C}{C_0} = -kt; C = C_0 e^{-kt} \quad (14)$$

Kesikli reaktörlerde reaksiyon hız sabiti olan k maddenin bozunduğu durumda negatif, arttığı durumda ise pozitif değer alır. Ortamda artan C miktarları için düzenlenmesiyle;

$$C = C_0 e^{-kt} \quad (15)$$

9.5.2. Sürekli Akımlı Tam Karışımli Reaktörler

Bu reaktörlerde temel varsayım, karışımın ideal olmasıdır — yani giren madde, reaktöre girer girmez tamamen karışır ve çıkış akımı reaktör içerisindeki karışımla aynı özellikte olur.



Şekil 5. Sürekli Akımlı Tam Karışımli Reaktör (1).

$$\frac{dC}{dt} V = QC_0 - QC - Vkc \quad (16)$$

$$0 = QC_0 - QC - Vkc \quad (17)$$

Kararlı hal için $(dC/dt)_{net} = 0$ 'dır.

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{\left[1 + k\left(\frac{V}{Q}\right)\right]} \rightarrow \frac{C}{C_0} = \frac{1}{(1 + kt)} \quad (18)$$

Burada; C_o : reaktöre giren madde konsantrasyonu (mg/L); C : reaktörden çıkan madde konsantrasyonu (mg/L); V : reaktör hacmi (m^3); Q : atıksu debisi ($m^3/gün$) ve dC/dt : zamana bağlı olarak madde değişimidir.

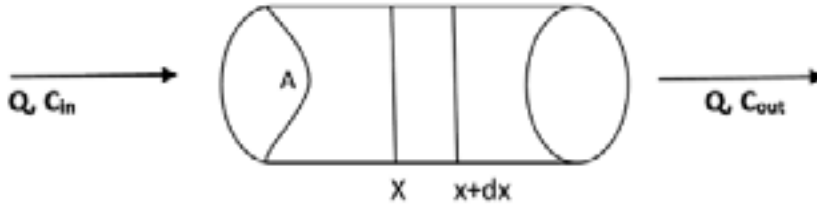
Kimyasal reaksiyon gerçekleşen seri halde CSTR, reaksiyon birinci dereceden kabul edilirse;

$$\frac{V}{n} \frac{dC_n}{dt} = QC_{n-1} - QC_n + \frac{V}{n} (-kC_n) \quad (19)$$

$$\text{Kararlı durumda: } \frac{dC_n}{dt} = 0 \rightarrow \frac{C_n}{C_{n-1}} = \frac{1}{1 + \frac{kV}{nQ}} \quad (20)$$

9.5.3. Piston Akımlı Reaktör

Piston akımlı reaktörler karışimsız reaktörlerdir. Bu tür reaktörlerde akışkan elemanları arasında boyuna karışımın olmadığı farz edilir. Bu nedenle reaktör içindeki akışkanın bileşimi zamana göre giriş koşullarındaki derişimleri yansıtır. Ayrıca reaktör boyunca gerek reaktif gerekse reaksiyon ürünlerinin derişimleri değiştiğinden yerel bileşim farkları vardır. Bu yüzden piston akımlı reaktörde A reaktifinin zamanla ve mekanla değişimi önemlidir.



Şekil 6. Piston Akımlı Reaktör (8).

Piston akımlı reaktörlerin analizinde üç önemli değişken söz konusudur;

a- Derişim

b- Zaman

c- Mesafe

Piston akımlı reaktörlerde reaktif A 'nın derişiminin değişim hızı kararlı hal koşullarında aşağıdaki şekildedir;

(Reaktif A 'nın dt diferandiyel zamanda derişimindeki değişim = (Akışkan elemanın dt diferansiyel zamanında konumundaki değişim nedeniyle A 'nın derişimindeki değişim)

Reaksiyonun birinci dereceden kinetiğe uyduğu kabul edilerek;

$$-\frac{dC}{kC} = \frac{dx}{v} \quad (21)$$

Burada; dx : reaktör boyunca mesafedeki diferansiyel değişim ve Q : reaktör boyunca akışkanın hızıdır.

Yukarıdaki denklemi integral sınırları C_0 ve C ile L ve 0 arasında integre eder ve düzenlersek;

$$-\int_{C_0}^C \frac{dC}{kC} = \int_0^L \frac{dx}{v} \quad (22)$$

$$\frac{1}{k \left(\ln \left(\frac{C_0}{C} \right) \right)} = \frac{L}{Q} = \frac{V}{Q} \quad (23)$$

$$t = \frac{V}{Q} = \frac{1}{k} \left[\ln \left(\frac{C_0}{C} \right) \right] \quad (24)$$

Burada; A : reaktördeki en kesit alanı; t : reaktördeki bekleme süresi ve V : reaktör hacmidir.

Piston akımlı reaktörlerde aynı çıkış suyu kalitesini elde etmek üzere tam karışımli sürekli reaktörlerden daha küçük reaktör hacimleri gereklidir. Piston akımlı reaktörlerde tam karışımli reaktörlerden daha kısa reaksiyon süreleri ve daha yüksek reaksiyon hızları elde edilebilmektedir.

Gerçek Akımlı Reaktör:

Tam karışımli ve piston akımlı reaktörlerdeki karışım durumu iki ekstrem hali göstermektedir. Buna karşılık pratikte bu iki karışım durumu nadiren gözlenir. Gerçekte gözlenen karışım hali ara karışım halidir. Bu durum Wehner-Wilhelm tarafından dispersiyon modeli ile ifade edilmiştir. Tam karışım hali için dispersiyon sonsuzdur. Piston akımlı halinde dispersiyon sıfırdır.

Ara karışım halinde ise bağıntı aşağıdaki şekildedir;

$$\frac{C_0}{C} = \frac{[4ae^{(1-a)/2d}]}{(1+a)^2} \quad (25)$$

Burada; d : dispersiyon katsayısı; D : x eksenindeki dispersiyon katsayısı; v : akışkanın hızı ve L : tipik bir taneciğin tank boyunca hareket ettiği karakteristik uzunluktur.

Tablo 1. Tam Karışımli Reaktörlerin Uygulama Özellikleri (9).

Sıfırıncı dereceden reaksiyon, madde üretilmektedir.	$C = C_0 + kt$
Sıfırıncı dereceden reaksiyon, madde bozunmaktadır.	$C = C_0 - kt$
Birinci dereceden reaksiyon, madde üretilmektedir.	$\frac{C_0}{C} = 1 - kt$
Birinci dereceden reaksiyon, madde bozunmaktadır.	$\frac{C_0}{C} = 1 + kt$
İkinci dereceden reaksiyon, madde bozunmaktadır.	$C = \frac{-1 + (1 + ktC_0)^{1/2}}{2kt}$
Seri bağlı n adet tam karışımli reaktör, sıfırıncı dereceden reaksiyon, madde bozunmaktadır.	$\frac{C_0}{C_n} = \left(1 + \frac{kt}{C_0}\right)^n$
Seri bağlı n adet tam karışımli reaktör, birinci dereceden reaksiyon, madde bozunmaktadır.	$\frac{C_0}{C_n} = (1 + kt_0)^n$

Not: Burada; C: çıkış suyu konsantrasyonu; C_0 : giriş suyu konsantrasyonu; t: kalış süresi= V/Q; k: hız sabiti; C_n : n'inci reaktördeki konsantrasyonu ve $t_0 = n$ adet reaktörün her birindeki kalış süresidir.

Tablo 2. Tam karışımli reaktörler için reaksiyon dereceleri (8).

Reaksiyon Derecesi	Tek Reaktör	n Adet Reaktör	Piston Akımlı Reaktör
Sıfırıncı	$V = \frac{Q}{k} (C_0 - C)$	$V = \frac{Q}{k} (C_0 - C_n)$	$V = \frac{Q}{k} (C_0 - C)$
Birinci	$V = \frac{Q}{k} \left(\frac{C_0}{C} - 1 \right)$	$V = \frac{Q_n}{k} \left(\left(\frac{C_0}{C} \right)^{1/n} - 1 \right)$	$V = \frac{Q}{k} \ln \left(\frac{C_0}{C} \right)$
İkinci	$V = \frac{Q}{k} \left(\frac{C_0}{C} - 1 \right) \frac{1}{C}$	Kompleks	$V = \frac{Q}{k} \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right)$

9.6. Reaksiyon-Reaktörler Tasarım Örnekleri

Örnek 1.

Bir kirleticinin konsantrasyonu sürekli karıştırılmalı tank tipi bir reaktörde 200 mg/l'den 15 mg/l'ye azaltılacaktır. Atıksu debisi 3785 m³/gün'dür. Reaktörde gerçekleşen reaksiyonun birinci dereceden olduğunu kabul ederek reaktör hacmini ve reaktörde alıkonma süresini hesaplayınız.

Çözüm:

Birinci dereceden reaksiyonun hız sabiti $k=0,4 \text{ gün}^{-1}$ 'dir.

Reaktör hacmi;

$$\frac{Q}{V}(C_0 - C) = kC \rightarrow \frac{3785 \text{ m}^3/\text{gün}}{V} \left(200 \frac{\text{mg}}{\text{L}} - 15 \text{ mg/L} \right) = 0.4 \text{ gün}^{-1} \frac{15 \text{ mg}}{\text{L}}$$
$$V = 11.6704 \text{ m}^3$$

Örnek 2.

Debisi 300 m³/gün olan atıksuyun kirleticisi konsantrasyonunun 100mg/l'den 20 mg/l'ye kadar azaltılması isteniyor. Reaksiyon hız sabiti; 0,8gün⁻¹'dir.

a- Piston akımlı reaktördeki alıkonma süresi ve reaktör hacmini bulunuz.

b- Tam karışımli reaktördeki alıkonma süresini ve reaktör hacmini bulunuz.

Çözüm:

a. Piston akımlı reaktördeki alıkonma süresi ve reaktör hacmini;

$$t_p = \frac{V}{Q} = \frac{1}{k} \left[\ln \left(\frac{C_0}{C} \right) \right]$$

$$t_p = \frac{1}{0.8} \left[\ln \left(\frac{200}{20} \right) \right] = 2.01175 \text{ gün}; V = tQ = 2.01175 \text{ gün} \frac{300 \text{ m}^3}{\text{gün}} = 603.525 \text{ m}^3$$

b. Tam karışımli akımlı reaktördeki alıkonma süresi ve reaktör hacmi;

$$\frac{1}{t} = \frac{kC}{(C_0 - C)} \rightarrow \frac{1}{t} = \frac{0.8 \times 20}{(100 - 20)} = 0.2 \rightarrow 5 \text{ gün}$$

$$V = tQ = 5 \text{ gün} 300 \text{ m}^3/\text{gün} = 1500 \text{ m}^3$$

Örnek 3:

Bir kirleticisi, göl suyunda birinci derece bozunma reaksiyonu ile parçalanmaktadır. Bu kirleticinin yarı ömrü 120 gün olarak belirlenmiştir. Göl, herhangi bir giriş-çıkış olmadığı için kesikli (batch) sistem olarak kabul edilmektedir.

1. Birinci dereceden reaksiyonun hız sabitini (k) hesaplayınız.
2. Başlangıç konsantrasyonunun %10'una düşmesi için geçen süreyi (t) hesaplayınız.

Çözüm: Birinci derece parçalanma hız sabiti:

$$k; \frac{dC}{dx} = -kC; C = C_0 e^{-kt} \leftrightarrow 120 \text{ gün yarı ömür zamanı } 120 \text{ gün ise: } C, 120 \text{ günde } \frac{C_0}{2} \text{ kalacaktır} \leftrightarrow \frac{C_0}{2} = C_0 e^{-k(120)} \rightarrow \frac{1}{2} = e^{-k(120)} \rightarrow \ln\left(\frac{1}{2}\right) = -k \rightarrow k = \frac{-\ln(0.5)}{120} = \frac{-(-0.693)}{120} = \frac{0.693}{120} = 0.00577 \text{ gün}^{-1}$$

Kirleticinin %10'unu gidermek için ($C=0.1C_0$) gerekli zaman, t:

$$0.1C_0 = C_0 e^{-0.00577(t)} \rightarrow t = -\frac{\ln(0.1)}{0.00577} = 399 \text{ gün}$$

Örnek 4.

40 m³/sa atıksu, 400 m³ hacminde sürekli akışlı tam karışımli bir reaktörde arıtmak istenmektedir. Atıksuda toplam polisiklik aromatik hidrokarbon (TPAH) konsantrasyonu 20 mg/L'dir. TPAH'lar, $k = 0.27 \text{ saat}^{-1}$ hız sabitiyle birinci dereceden reaksiyona göre parçalanmaktadır.

1. Çıkış akımındaki sabit durum TPAH konsantrasyonunu bulunuz.
2. Aynı oranda kirletici giderimi sağlanması istenirse, tıkaç akışlı reaktör (PFR) hacmi ne olmalıdır? (Debi ve k sabit kalacak.)

Çözüm:

Yatışkın durumda CSTR ($C_{\text{çıkış}}=C$) birinci derece parçalanma $\frac{dC}{dt}$ reaksiyon = $-kC$

$$0 = Qx C_{\text{giriş}} - Qx C - V k C$$

$$(Q + kV)C = Qx C_{\text{giriş}}$$

$$C = C_{\text{giriş}} \left(\frac{Q}{Q + kV} \right) = C_{\text{giriş}} \left[\frac{1}{1 + \frac{kV}{Q}} \right]$$

Yatışkın durumda TPH konsantrasyonu: $C = 20 \text{ mg/L} [1/(1 + 0.27 \text{ sa}^{-1} \times 400 \text{ m}^3 / 40 \text{ m}^3 \text{ sa}^{-1})] = 20 \text{ mg/L} \left(\frac{1}{3} \times 7 \right) = 5.4 \text{ mg/L}$

Örnek 5.

25 °C'de atık suyu (BOİ₅ 450 mg/L) arıtmak için 1 milyon galon hacimli havalandırılmalı bir lagünde sağlanabilecek maksimum atık su akış hızını bulun ve Q değeri 1,06'dır.

Çözüm:

$S=90 \text{ mg/L}$; $S_0=450 \text{ mg/L}$; $V=1 \text{ Mgalon}$

$$\frac{S}{S_0} = \frac{1}{1 + K\theta} \rightarrow \frac{90}{450} = \frac{1}{1 + 0.308 \times \frac{1}{Q}} \rightarrow Q = 0.077 \text{ mgalon/gün}$$

Örnek 6.

Reaktörde kalış süresi 10-20 dk olacak şekilde tasarımı yapılan bir borsal akım reaktöründe organik bir kirlilik parçalanmaya uğratılacaktır. Deneyler parçalanmanın birinci dereceden olduğunu ve hız sabitinin $0,307 \text{ dk}^{-1}$ olduğunu göstermiştir. Reaktördeki gerçek kalış süresini bulmak için boya deneyleri yapılmıştır. Aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir. Bu koşullar altında borsal akım reaktöründeki elde edilebilecek dönüşüm oranını bulunuz.

Tablo 1. Örnek 6 verileri-zamana karşı konsantrasyon değişimi

t (dak)	0	5	10	15	20	25	30	35
Boya derişimi (C), mg/L	0	3	5	5	4	2	1	0

Çözüm:

Borsal akım = Piston akımlı reaktör

$$\int_{C_0}^C \frac{dc}{C} = \int_0^L -k \cdot \frac{dx}{\theta} \rightarrow \text{Piston akımlı reaktör}$$

$$\ln \frac{C}{C_0} = -k \cdot \frac{L \text{ (m)}}{V \left(\frac{\text{m}}{\text{s}} \right)} \rightarrow \ln \frac{C}{C_0} = -k \cdot t \quad \frac{C}{C_0} = e^{-k \cdot t} \rightarrow \frac{C_0}{C} = e^{k \cdot t}$$

$$\text{Gerçek kalma süresi} = \frac{\sum C_i \cdot k_i}{\sum C_i} = \frac{0.0 + 3.5 + 5.10 + 5.15 + 4.20 + 2.25 + 1.30 + 0.30}{0 + 3 + 5 + 5 + 4 + 2 + 1 + 0}$$

$$\text{Gerçek kalma süresi} = 15 \text{ dakika} \quad (10 - 20 \text{ dk arasındadır})$$

$$\text{Dönüşüm Oranı} = \frac{C_0}{C} = e^{k \cdot t}$$

$$\text{Dönüşüm Oranı} = \frac{C_0}{C} = e^{0,307 \cdot 15}$$

$$\frac{C_0}{C} = 99,98$$

Referanslar

1. Ardalı, Y. (t.y.). *Çevre mühendisliğinde temel işlemler I ve II ders notları*. <https://www.scribd.com/presentation/640288790/Hava-ile-S%C4%B1y%C4%B1rma>
2. Christian, R. A. (t.y.). *Reactors and reactor kinetics*. <https://www.slideshare.net/slideshow/reactors-its-kinetics/39327022>
3. Çevre ve Orman Bakanlığı & Süleyman Demirel Üniversitesi. (2009). *Çevre görevlisi eğitimi ders notları: Su ve atıksu arıtımında ileri arıtma teknolojileri – Arıtılmış atıksuların geri kullanımı*. Ankara.
4. Fedorov, K., Cako, E., Dinesh, K., Soltani, C. R. D., Wang, Z., Khan, J. A., & Boczkaj, G. (2022). Cavitation-based process for water and wastewater treatment. In *The handbook of environmental chemistry*. Springer. https://doi.org/10.1007/698_2022_866
5. Hussain, A., & Bhattacharya, A. (2019). *Advanced design of wastewater treatment plants: Emerging research and opportunities*. IGI Global. <https://doi.org/10.4018/9781522594581>
6. Farrokhpay, S. (Ed.). (2021). *Water treatment plants: Technology and approaches* (E-book edition). ARCLER Press. ISBN: 978-1-77407-854-9 (e-book), 978-1-77407-655-2 (Hardcover).
7. Orman ve Su İşleri Bakanlığı Su Yönetimi Genel Müdürlüğü & Yıldız Teknik Üniversitesi. (2013). *Su arıtma tesislerinin tasarım ve işletme esasları*. Ankara.
8. Reynolds, T. D., & Richards, P. A. (1982). *Unit operations and processes in environmental engineering* (2nd ed.). PWS Publishing Company.
9. Sperling, M. (Ed.). (2017). *Wastewater characteristics, treatment and disposal* (Vol. 1). IWA Publishing.
10. WorldScientific. (t.y.). *Introduction to fixed-film reactors*. In *Fixed-film reactors in wastewater treatment*. https://www.worldscientific.com/doi/pdf/10.1142/9781786349255_0001

10. KOAGÜLASYON VE FLOKÜLASYON

Koagülasyon (pıhtılaştırma-yumaklaştırma), askıda ve kolloidal katı maddelerin yumaklar haline getirilerek çöktürülmesidir. Koagülasyon ve flokülasyon, çoğu su ve ileri atık su arıtma tesisinin ana süreçlerini oluşturur. Suda kolloidal parçacıklar ve diğer ince maddeler bir araya getirilerek daha sonra etkin bir şekilde uzaklaştırılabilecek daha büyük boyutlu parçacıklar oluşturulmasını takiben basit çöktürme gerçekleştirilir. Öncelikle içme suyunda uygulanmasına rağmen daha sonra koagülasyonun endüstriyel atıksulardan metaller, toksik organik maddeler, virüsler ve radyonüklidler sudan uzaklaştırılmasında etkili bir süreç olduğu gösterilmiştir. Gelişmiş koagülasyon temel işlemiyle, Suyun koagülasyonla arıtımında genel olarak giderilen kirleticiler (1):

1. Askıda katı madde ve bulanıklığın giderilmesi,
2. Renk, tat ve koku kontrolü,
3. Bakteri ve virüslerin uzaklaştırılması,
4. Metallerin ve toksik atıkların uzaklaştırılması ve
5. Mikroplastiklerin arıtımıdır.

10.1. Kolloidlerin Özellikleri

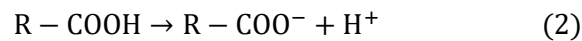
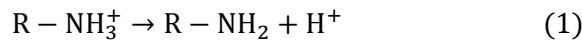
Kolloidler son derece geniş yüzey alanına sahip çok küçük parçacıklardır. Boyutları 10^{-7} cm ila 10^{-8} cm arasında değişir ve bu da kütle/yüzey alanının çok küçük bir oranına neden olur. Boyut ve kütledeki bu küçüklük ve yüzey alanındaki büyüklüğün sonucu kolloidal süspansiyonlarda yerçekimi etkileri ihmal edilebilir düzeydedir ve yüzeysel olayları baskındır. Geniş yüzeyleri nedeniyle, kolloidal parçacıklar çevredeki su kütlesine göre kolloidlere elektrostatik yük veren, çevredeki ortamdan çeşitli iyonları adsorbe etme eğilimine sahiptir. Geliştirilen elektrostatik itme kuvvetleri kolloidlerin bir araya gelmesini engeller ve dolayısıyla dağılımlarına ve kararlılıklarına katkıda bulunur.

1. Elektrokinetik Özellikler

Kolloidlerin elektrokinetik özellikleri aşağıdaki üç sürece bağlanabilir (3, 5):

1. Parçacıkların yüzeyindeki grupların iyonlaşması
2. Parçacıkları çevreleyen sudan iyonların adsorpsiyonu
3. Parçacıkların yapısındaki iyon açığı veya değişimi

Organik maddeler ve bakteriler yüzey yüklerini aşağıda gösterildiği gibi amino ve karboksil gruplarının iyonlaşması sonucu kazanırlar:



Bu tür parçacıkların yüzeyinde ortaya çıkan yük, pH'ın bir fonksiyonudur. Yüksek pH değerlerinde veya düşük hidrojen iyonu konsantrasyonlarında yukarıdaki reaksiyonlar sağa kayar ve kolloid negatif olarak yüklenir. Düşük pH'ta reaksiyonlar sola kayar, karboksil grubu iyonize olmaz ve iyonize amino grubu nedeniyle parçacık pozitif olarak yüklenir. pH izoelektrik noktada olduğunda parçacık nötrdür. Hem amino hem de karboksil gruplarının çeşitli kombinasyonlarını içeren proteinli materyal, genellikle 4'ün üzerindeki pH değerlerinde negatif yüklüdür. Yağ damlacıkları çözeltiden negatif iyonları, tercihen hidroksitleri (OH^-) adsorbe eder ve sonuç olarak negatif yük oluştururlar. Diğer bazı nötr parçacıklar, kalsiyum (Ca^{+2}) veya fosfat (PO_4^{-3}) iyonları gibi çevrelerindeki ortamdan seçilen

iyonları adsorbe ederek onları sırasıyla pozitif veya negatif yüklü hale getirir. Killer ve diğer kolloidal mineraller, iç yapılarında eksiklik veya kusur nedeniyle yük kazanabilirler. Bu izomorfik yer değiştirme olarak bilinir. Killer çapraz bağlı silika ve alümina katmanlarından oluşan bir kafesten oluşur. Bazı killerde, mineral kafes içinde negatif yük oluşturan metalik olmayan atomlardan daha az metalik atom bulunur. Diğerlerinde, kil parçacıklarını negatif yüklü hale getiren mineral kafesinin oluşumu sırasında daha yüksek değerlikli katyonların yerini daha düşük değerlik katyonları alabilir. Örnekler arasında (a) bir alüminyum iyonunun (Al^{+3}) Mg^{+2} veya Fe^{+2} ile değiştirilmesi ve (b) Si^{+3} katyonunun Al^{+3} ile değiştirilmesi yer alır. Kil yapısındaki bu kusurdan kaynaklanan yükün türü ve gücü, çevredeki su özelliklerinden ve pH'tan bağımsızdır.

2. Hidrasyon

Su molekülleri, diğer moleküllere veya iyonlara ek olarak veya bunların yerine kolloidlerin yüzeyinde de emilebilir. Bu hidrasyonun derecesi parçacıkların suya olan ilgisine bağlıdır. Yüzeylerinde hidroksil, karboksil, amino ve sülfonik gibi suda çözünebilir gruplara sahip olan kolloidal parçacıklar, hidrasyona karşı yüksek afinite gösterir ve parçacıkların etrafını bir su filminin kaplamasına neden olur. Bu tür kolloidler hidrofilik parçacıklar olarak sınıflandırılır. Öte yandan suya afinite göstermeyen ve bağlı su filmleri olmayan kolloidler hidrofobik olarak sınıflandırılır.

3. Brownian Hareket

Kolloidler, dispersiyon ortamındaki su moleküllerinin bombardımanından kaynaklanan sürekli bir rastgele hareket sergiler. Brownian hareketi adı verilen bu hareket, parçacıklara kinetik enerji vererek çarpışma sıklığının artmasına neden olur ve böylece koagülasyonu ilerletir. Yüksek sıcaklık, moleküler hızı artırarak daha fazla kinetik enerjiye ve daha yoğun Brownian hareketine neden olur.

4. Tyndall etkisi

Kolloidal parçacıkların kırılma indisi sudan farklı olduğundan, dağılım ortamından geçen ve parçacıklara çarpan ışık yansıtılacaktır. Işığın geçişine müdahale nedeniyle oluşan bulanık görünüme “Tyndall etkisi” adı verilir. Ancak bunun her zaman böyle olmayabileceğini de belirtmek gerekir. Hidrofilik kolloidler, sadece dağınık bir Tyndall konisi üretebilir veya hiç üretemez. Bu davranışın nedeni kolloidleri çevreleyen bağlı su tabakasına bağlanabilir. Bu parçacıklar çevredeki suyunkinden çok farklı olmayan bir kırılma indisine sahip olacaktır. Bu nedenle dağılmış faz ve dağılım ortamı, ışığın geçişine karşı benzer şekilde davranır.

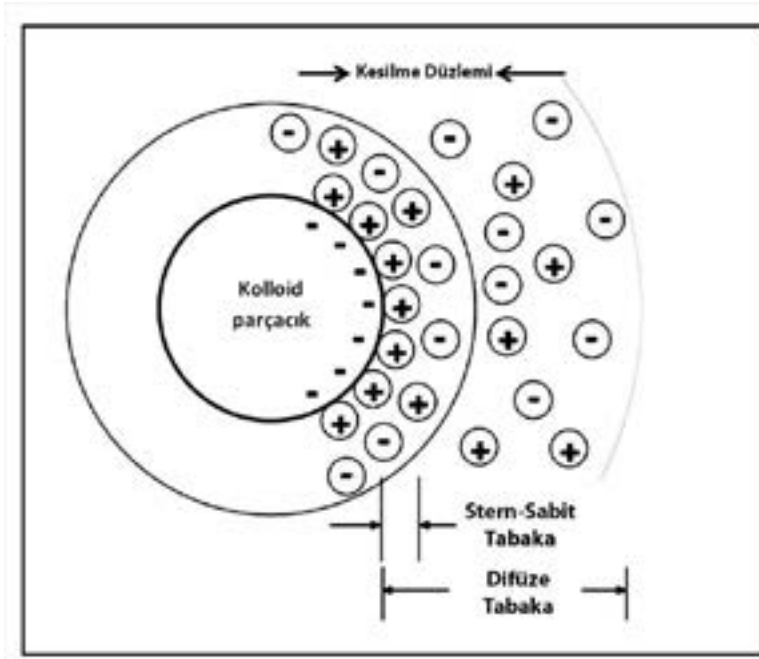
5. Filtrelenebilirlik

Kolloidler, kağıt ve kum gibi sıradan filtrelerden geçebilecek kadar küçüktür ancak iyonların boyutuna göre büyüktür, çok yavaş yayılır ve membranlardan geçemez. Sonuç olarak, kolloidal parçacıklar ultrafiltrasyon yoluyla kolayca uzaklaştırılabilir ancak sıradan filtreleme yoluyla etkin bir şekilde uzaklaştırılmaları için koagülasyon gerekir.

6. Kolloidal Denge

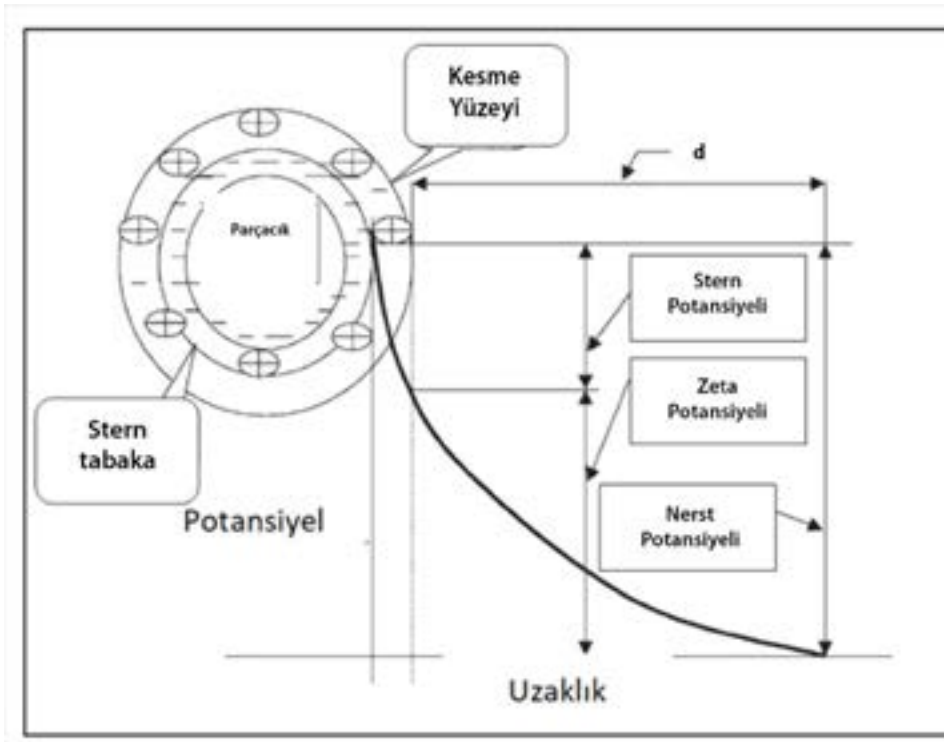
Kolloid partikül maddenin stabilitesi elektrokinetik özelliklerine bağlıdır. Benzer birincil yüklere sahip olan kolloid parçacıkları ayrı tutan ve topaklaşmalarını önleyen itici kuvvetler geliştirir. Birincil elektrik yükleri negatif veya pozitif olabilir. Ancak suda bulunan kolloidlerin çoğunluğu negatif yüklüdür. Bir bütün olarak kolloid sistemin net yükü yoktur. Kolloid parçacıklar üzerindeki negatif birincil yükler, katı-sıvı arayüzü yakınındaki ve bitişik dağılım ortamındaki pozitif karşı iyonlarla

dengelenir. Benzer şekilde, pozitif yüklü parçacıklar çevredeki suda bulunan negatif iyonlarla dengelenir.



Şekil 1. Kolloid parçacığın elektrik yükü dağılımı (4).

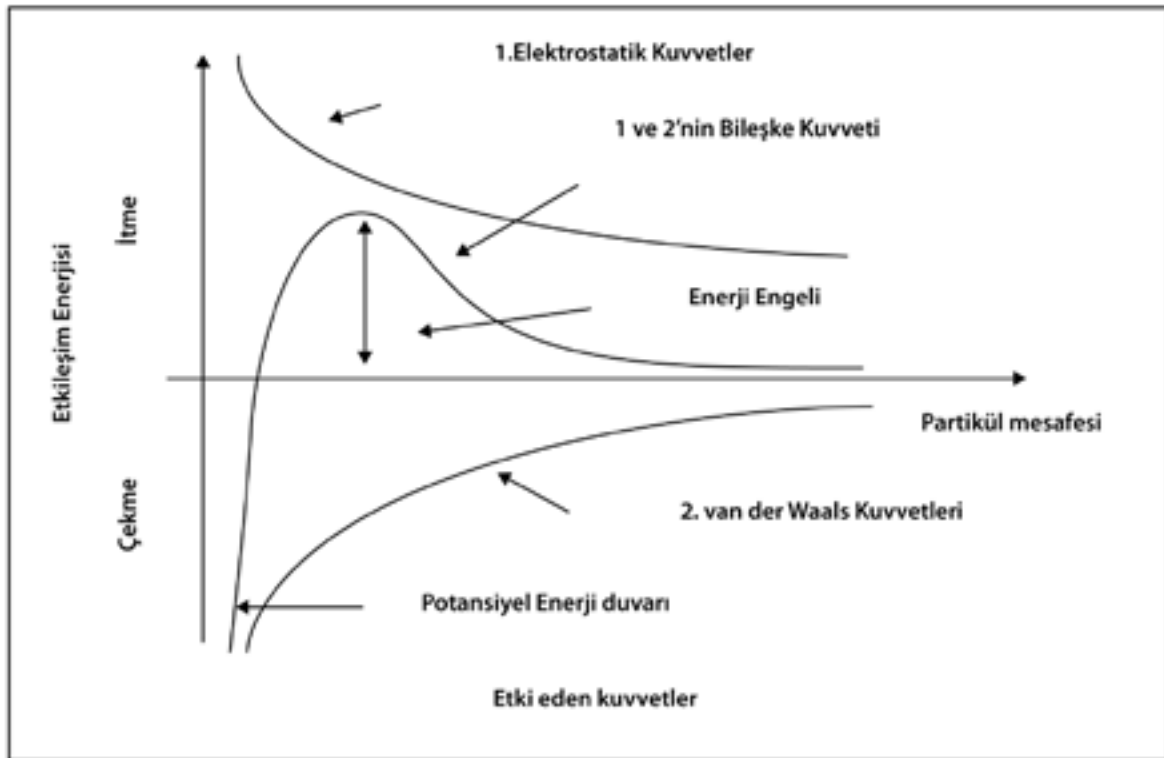
Elektriksel nötrlüğü ve yüklerin karşı dengesini sağlamaya yönelik bu doğal eğilim, kolloid parçacıkların etrafında elektriksel bir çift tabakanın oluşmasıyla sonuçlanır. Yüklü parçacık ve çevredeki karşı iyonları içeren elektrikli çift tabaka, Şekil 1'de gösterilmektedir.



Şekil 2. Negatif yüklü kolloidal parçacık için elektriksel potansiyel (6).

Birincil yüklü parçacığın yüzeyindeki toplam potansiyel, “Nernst potansiyeli” olarak adlandırılır. Birincil parçacığın yüzeyine sabitlenmiş yoğun karşı iyon katmanına “Stern tabakası” denir (Şekil 2). Bu tabakanın dış sınırı, kolloidin hareketli kısmını çevredeki dağınık iyon karışımından ayıran kesme yüzeyi tarafından tanımlanır. Bir elektrik alanında, kayma yüzeyi içindeki iyonlar parçacıkla birlikte bir birim olarak hareket edecektir. Kayma yüzeyindeki konsantrasyon karşı iyonlar, parçacık üzerindeki net yükü genellikle Stern potansiyeli olarak adlandırılan bir miktar kadar azaltır. Sonuç olarak, birincil parçacığın yüzeyindeki potansiyel maksimumdur, Nernst potansiyeli, Stern tabakası boyunca hızla azalır ve bu da “Zeta potansiyeli” adı verilen kayma yüzeyinde parçacık üzerinde net bir toplam yüke neden olur. Bu potansiyel, benzer yüklü parçacıklar arasındaki itmenin boyutunu belirler ve genellikle kolloidal sistemin kararlılığının ana nedeni olarak kabul edilir. Kayma yüzeyinden uzaklaştıkça hem konsantrasyon hem de potansiyel gradyanlar azalmaya devam eder, ancak bu düşüş daha kademeli bir düşüşle, potansiyel çevredeki çözeltinin elektriksel nötrlüğü noktasına yaklaşıncaya kadar devam eder.

Stern katmanının karşı iyonları, elektrostatik çekim nedeniyle ara yüzey bölgesinde yoğunlaşır. Ancak bu iyonlar, potansiyel gradyanın bir sonucu olarak parçacık yüzeyinden daha uzak mesafelerde konumlandıkları için daha gevşek bir şekilde bağlanma eğilimindedirler. Sonuç olarak, herhangi bir termal çalkalama, daha az güçlü tutulan iyonların dispersiyon ortamının büyük kısmına doğru yayılmasına neden olabilir. Bu iki zıt kuvvet, yani elektrostatik çekim ve difüzyon, potansiyelin mesafe boyunca dağılımına yol açar, böylece en yüksek karşı iyon konsantrasyonu parçacık ara yüzünde meydana gelir ve mesafe arttıkça kademeli olarak düşer. Dispersiyon ortamı düşük konsantrasyonda iyon içerdiğinde (düşük iyonik kuvvet), dağınık katman Şekil 2’de gösterildiği gibi geniş bir mesafesine yayılacaktır. Öte yandan, dispersiyon ortamı yüksek iyonik kuvvete sahip olduğunda, dağınık katman sıkıştırılacak, incelenecek ve sonunda çözümün büyük kısmına çok daha az mesafe kat edecektir.



Şekil 3. Kolloid Parçacığa Etki Eden Kuvvetler (8).

İki kolloid bir arada düşünülürse, her iki kolloid aynı elektrik yükü ile yüklü olduğundan birbirlerini itmek isterler. Çekme kuvvetleri ise Van der Waal kuvvetleri ile Brownian hareketlerden doğan kinetik enerjiden dolayı ortaya çıkar. İki benzer birincil yük parçacığı birbirine doğru sürüklendiğinde, bunların dağınık katmanları etkileşime girerek itici bir elektrostatik kuvvetin oluşmasına neden olur. Yaklaşan parçacıklar arasında ortaya çıkan itme, parçacıklar yaklaştıkça artar. Bu tür yüklü parçacıklar, yükleri yeterince yüksekse hiç çarpışmayabilir. Sonuç olarak, Şekil 3'de gösterildiği gibi kolloidal stabilite, elektrostatik itme kuvvetlerinin ve çekim kuvvetlerinin göreceli kuvvetine bağlıdır. Çekim kuvvetleri van der Waals kuvvetlerinden kaynaklanmaktadır. Bileşimlerine, yük işaretlerine veya büyüklüklerine veya dispersiyon ortamının bileşimine bakılmaksızın tüm kolloidal parçacıklar bu tür çekici kuvvetlere sahiptirler ve nedenleri aşağıda özetlenmiştir.

- (a) Aynı moleküldeki bazı atomların elektronegatifliği diğerlerinden daha yüksektir.
- (b) Bir atom içindeki yüklerin titreşimi hızla dalgalanan bir dipol yaratır.
- (c) Yaklaşan parçacıklar birbirleriyle aynı fazda titreşimlere neden olur. Zıt yönlü iki dipol arasında çekici bir kuvvetle sonuçlanır. Kuvvetin büyüklüğü parçacıklar arasındaki mesafeyle ters orantılı olarak değişir ve mesafe azaldıkça hızla artar. Parçacıklar bu kuvvetlerin kontrolü ele geçirmesine yetecek kadar yaklaşırsa yapışır.

Van der Waals'ın çekici kuvvetlerine ek olarak kolloidal sistemi istikrarsızlaştırmaya meyilli diğer faktör Brownian hareketidir. Bunun nedeni kolloidlerin dispersiyon ortamındaki moleküller tarafından bombardıman edilmesiyle ortaya çıkan rastgele harekettir. Hareketin sonucu kolloidal parçacıklara kinetik enerji kazandırmaktır. Rastgele bir şekilde hareket eden yüksek enerjili parçacıklar sonunda çarpışma eğilimindedir. Net bileşke kuvvet, ilgili elektrostatik itme kuvveti ile van der Waals çekme kuvvetinin toplamı ile elde edilir. Ortaya çıkan itme enerjisi kinetik enerjiyi aştığında, parçacıklar koagülasyonu ve dağılım stabil olur. Kinetik enerji itme enerjisinden büyük olduğunda, dağılım kararsızdır ve parçacıklar pıhtılaşır. Sonuç olarak, kararlı bir dispersiyonun bozulması ve pıhtılaştırılması gerekiyorsa, parçacıklar arasındaki elektrostatik itme enerjisinin azaltılması ve/veya parçacıkların kinetik enerjisinin yükseltilmesi gerekir.

İyi bir çökeltme için suya ilave edilen kimyasal maddenin en büyük yükte olması gerekmektedir. Bir maddenin sudaki iyonik kuvveti aşağıdaki formülle hesaplanabilir:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 \quad (3)$$

Burada; C: iyonik konsantrasyon ve Z: iyon değerliğidir.
Kesme düzleminde elektrostatik potansiyel;

$$\phi = 4\pi q d/D \quad (4)$$

Burada; ϕ : zeta gerilimi; q: yük; d: yükün etkin olduğu kesme yüzeyini çevreleyen tabakanın kalınlığı ve D: sıvının dielektrik sabitidir.

10.2. Kolloidal Dengenin Bozulması

Kolloidal partiküllerin biraraya gelmesini sağlamak için itme kuvvetleri azaltılmalıdır (yani partikül kararsız hale getirilmelidir) ve kolloidal dengenin bozulması için kararsız partiküller arasındaki temas sağlanmalıdır (9).

Kolloidal parçacıkların stabilizasyonu, koagülantların eklenmesi yoluyla gerçekleştirilir. Suyu eklendiğinde metal tuzunun etkisi karmaşıktır. Çözünmeye, kompleks yüksek yüklü hidrolize metal koagülantların (metallerin hidroksioksitleri) oluşumuna, parçacıklar arası köprülenmeye ve parçacıkların topak halinde birbirine bağlanmasına uğrar. Polimerler ya parçacıkların kararsızlaştırılması ya da parçacıklar arasında köprü kurulması temelinde koagülasyonun gerçekleştirilmesi sağlanır. Kolloidal dengenin bozulma mekanizmaları aşağıdaki gibi özetlenebilir:

1. Çift tabaka sıkıştırma
2. Adsorpsiyon ve yük nötralizasyonu
3. Çökeltiye tutunma (çöktürme flokülasyonu)
4. Adsorpsiyon ve partiküller arası köprü oluşumu

1. Çift Tabakanın Sıkıştırılması

Basit elektrolitlerin yüksek konsantrasyonlarda stabilize bir kolloidal dispersiyona eklenmesi durumunda, eklenen karşı iyonlar parçacıkları çevreleyen dağınık elektriksel çift tabakaya nüfuz eder. Bu durum, çift tabakanın daha yoğun, daha ince ve hacim olarak daha küçük hale gelmesine neden olur. Özellikle iki ve üç değerlikli iyonlar gibi daha yüksek yüklü karşı iyonların eklenmesi, daha dik bir elektrostatik potansiyel gradyanına yol açar. Bu da, parçacık yüzeyinden uzaklaştıkça elektriksel yük yoğunluğunun daha hızlı azalmasına neden olur. Bu şekilde, parçacıklar arasındaki net itici elektrostatik kuvvet azalır ya da tamamen ortadan kalkar. Sonuç olarak, parçacıklar birbirine daha kolay yaklaşabilir ve topaklanma (flokülasyon) meydana gelebilir.

Bir yüklü parçacığın oluşturduğu elektriksel potansiyel, yüzeyinden uzaklaştıkça hızla azalır. Bu nedenle, parçacığı çevreleyen elektriksel çift tabakanın kalınlığı da mesafeyle birlikte azalır. Eğer parçacık yüksek konsantrasyonda iyonik türlerle çevriliyse, bu iyonlar parçacığın oluşturduğu potansiyel alanı zayıflatır ve çift tabakanın daha fazla sıkışmasına neden olur. Parçacıkları çevreleyen elektrik yüklü katmanın kalınlığı keyfi olarak potansiyelin yüzey değerinin %37'sine ($=1/e$) düştüğü mesafe olarak alınır. Debye-Hückel teorisinden bu katmanın kalınlığını hesaplayabiliriz.

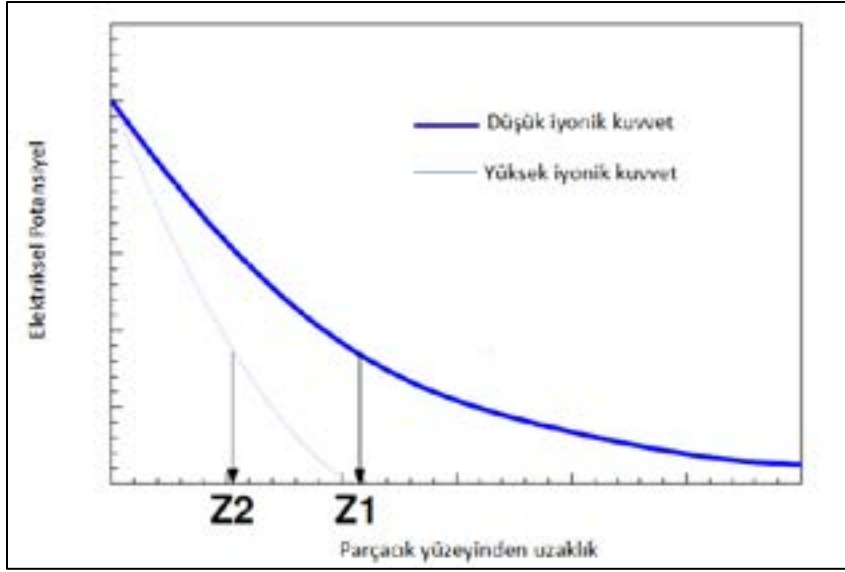
$$z = 0.33 \times 10^{-2} \sqrt{\frac{\epsilon}{I}} \quad (5)$$

Burada; z: tabakanın kalınlığı (cm); ϵ : çözelti için dielektrik sabit ve I: iyonik güçtür (mol/L).

20 °C'deki su için;

$$z \cong \frac{3.0 \times 10^{-8}}{\sqrt{I}} \quad (6)$$

Çift tabakalı sıkıştırmanın, çözeltinin iyonik kuvvetini artırır. Bu artış, kolloid parçacıkların yükünü değiştirmez ancak aynı yükün, yük etrafındaki potansiyeli etkileme derecesini azaltır.



Şekil 4. Kolloid parçacığın elektriksel potansiyel değişimi (10).

Çift tabaka sıkıştırması; ek iyonik türler ekleyerek çözeltinin iyonik gücünü artırmak ve yüksek değerlikli iyonlar ekleyerek çözeltinin iyonik gücünü daha da etkili bir şekilde artırarak gerçekleştirilebilir.

$$I = \frac{1}{2} \sum_{\text{bütün iyonik türler}} C_i Z_i^2 \quad (7)$$

Burada; C: i iyonik türlerin konsantrasyonu ve Z: i iyonik türlerin yüküdür.

Çift tabaka sıkıştırmasında yaygın olarak kullanılan kimyasal maddeler, genellikle Al^{3+} ve Fe^{3+} gibi yüksek değerlikli katyonlar üreten bileşiklerdir. Bu nedenle, alüm ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$) ve demir(III) klorür ($FeCl_3$) gibi bileşikler, uygulamalarda sıklıkla koagülant olarak tercih edilir. Koagülasyonun bir diğer mekanizması da, kolloid yükünün nötralizasyonu yoluyla gerçekleşir. Bu yöntemde, iyonlaşabilir gruplar içeren büyük organik moleküller, kolloidal dispersiyona eklenir. Bu moleküllerin taşıdığı yük, kolloid parçacıklarının yüküne zıt işarette olmalıdır. Organik moleküller çözündükçe ortaya çıkan büyük, yüklü yapılar, çift tabakanın iç bölgesinde yer alan Stern tabakasıyla etkili bir şekilde etkileşime girer ve başlangıçta burada bulunan karşı iyonların yerini alır. Organik moleküllerin büyük boyutu ve genellikle düşük yüke sahip "organik kuyrukları", parçacık etrafındaki elektriksel potansiyelin azalmasına neden olur. Bu azalma, kolloid parçacıkların birbirine yaklaşmasını kolaylaştırır; böylece çarpışma, kümelenme ve çökme (flokülasyon/koagülasyon) meydana gelir. Bu davranış, Schulze–Hardy kuralı olarak bilinen deneysel ilkeyle uyumludur. Bu kurala göre, kolloidlerin koagülasyonu, sisteme eklenen ve kolloidlere zıt yük taşıyan iyonlar tarafından sağlanır. Ayrıca, bir iyonun koagülant olarak etkisi, iyon yüküyle üssel olarak artar. Örneğin, negatif yüklü kolloidlerin koagülasyonunda Al^{3+} , Mg^{2+} ve Na^+ iyonlarının bağıl etkisi yaklaşık olarak 1000:30:1 oranında sıralanır. Benzer şekilde, pozitif yüklü kolloidler için PO_4^{3-} , SO_4^{2-} ve Cl^- iyonlarının koagülasyon etkisi de benzer bir oransal fark gösterir.

2. Adsorpsiyon ve Yük Nötralizasyonu

Pratikte, bir kimyasal maddenin kolloidal parçacıkları dengeleştirme ve pıhtılaştırma (koagülasyon) yeteneği, genellikle birden fazla mekanizmanın birleşimi sonucu ortaya çıkar. Bu mekanizmaların başında adsorpsiyon ve yük nötralizasyonu gelir. Bu bağlamda, uzun zincirli organik aminler, genellikle adsorpsiyon ve elektrostatik nötralizasyon yoluyla etkili olan tipik koagülantlar olarak bilinir. Pozitif yüklü organik amin molekülleri (örneğin $R-NH_3^+$), negatif yüklü kolloidal parçacıklara hızlı ve kolay bir şekilde bağlanarak yüzeydeki yükü nötralize eder. Böylece elektrostatik itme kuvveti azalır veya tamamen ortadan kalkar; bunun sonucu olarak da kolloidler kararsız hale gelir ve topaklaşma (flokülasyon) gerçekleşir. Organik amin molekülleri aynı zamanda hidrofobik özellik gösterir. Bu, R zincirindeki $-CH_2-$ gruplarının çevredeki su molekülleriyle etkileşime girmemesiyle ilgilidir. Bu durum, pozitif yüklü amin gruplarının parçacık yüzeyine adsorbe olmasını kolaylaştırır. Ancak, organik aminlerin aşırı dozda eklenmesi durumunda, yüzey yükü negatiften pozitifte dönebilir ve bu da kolloidal sistemin yeniden stabilizasyonuna yol açabilir. Metalik tuzlar da benzer bir şekilde koagülant olarak kullanılır. Suyu eklendiklerinde hidrolize uğrayarak pozitif yüklü metalik hidroksi kompleksleri oluştururlar. Özellikle üç değerlikli alüminyum ve demir tuzları, hidroliz sonucunda bir dizi tür oluşturur ve bu türler polinükleer metalik hidroksitler şeklinde polimerleşme eğilimi gösterir. Örneğin, alüminyum polimerleri: $Al_6(OH)_{15}^{3+}$ ve $Al_7(OH)_{17}^{4+}$, demir polimerleri: $Fe_2(OH)_2^{4+}$ ve $Fe_3(OH)_4^{5+}$ vb. Bu yüksek pozitif yüke sahip polimerik kompleksler, negatif yüklü kolloidlerin yüzeyine adsorbe olduğunda, yük nötralizasyonu ve elektrostatik itmenin azalması sonucunda kolloidlerin dengeleşmesi sağlanır. Ancak, tıpkı organik aminlerde olduğu gibi, metalik tuzların aşırı dozda kullanımı da kolloidal yükün tersine dönmesine (pozitifte dönüşmesine) neden olabilir ve bu da parçacıkların yeniden stabilizasyonuna yol açabilir.

3. Parçacıkların Çökeltide Tutulması

Koagülantla (alüm $[Al_2(SO_4)_3]$ veya demir klorür ($FeCl_3$)) yeterince yüksek konsantrasyonda eklendiğinde, metal hidroksit çökeltileri, $Al(OH)_3$ veya $Fe(OH)_3$ oluşturmak üzere sırasıyla hidroksitlerle (OH^-) reaksiyona gireceklerdir. Kolloid parçacıklar, çökelti oluşumu sırasında veya hemen sonrasında çökeltilerde sıkışıp kalır. Çökeltilerdeki kolloidlerin ağ içine alınmasıyla oluşan bu tür koagülasyona genel olarak “süpürme koagülasyonu” adı verilir (12). Bu koagülasyon mekanizmasını etkileyen unsurlar:

- Aşırı Doygunluk:** Çökeltme hızı, metal hidroksitle aşırı doyumluğun bir fonksiyonudur. Hızlı çökeltme ve verimli süpürme koagülasyonu elde etmek için yüksek konsantrasyonlarda $Al(OH)_3$ veya $Fe(OH)_3$ gereklidir.
- Anyonların varlığı:** Sudaki çeşitli anyonların varlığı çökeltme hızını artırır. En etkili anyonlar sülfat iyonlarıdır.
- Kolloid konsantrasyonu:** Kolloid parçacıkların konsantrasyonu arttıkça çökeltme hızı da artar. Bunun nedeni kolloidlerin kendilerinin çökelti oluşumunda çekirdek görevi görebilmesidir. Bu durumda kolloid parçacık konsantrasyonu daha yüksek olan suyu pıhtılaştırmak için yüksek yerine daha düşük koagülant dozunun gerekli olacağı sonucuna varılabilir.
- Kolloid Parçacıkların Süpürme Flokuyla Uzaklaştırılması:** Bir çözeltiye önemli miktarda alüminyum veya demir tuzları eklenirse bu metallerin hidroksiti şeklinde çökecektir. Çökeltme işlemi sırasında hidroksit büyük üç boyutlu polimerik yapılar oluşturur (flok oluşumu). Bu polimerik yapılar oluştuğunda kolloidler içinde hapsolabilir ve bir "süpürme flok" mekanizmasıyla çökeltiler. Sonuç olarak büyük miktarda çamur oluşur.

4. Parçacıklar Arasında Adsorpsiyon ve Köprü Oluşturma

Polimerler, aralarında uzanan köprüler oluşturarak kolloid parçacıkların kolloid dengesini bozar. Polimerler, kolloid parçacıkların yüzeyindeki belirli bölgelere bağlanan reaktif gruplara sahiptir. Bir polimer molekülü üzerindeki bir grup bir kolloide bağlandığında, uzun zincirli molekülün geri kalanı suya doğru uzanır (13). Polimerin uzatılmış kısmı başka bir kolloidal parçacığa bağlandığında, iki parçacık birbirine bağlanır veya polimer tarafından köprülenme gerçekleşir. Başka bir parçacık mevcut değilse veya aşırı dozda polimer varsa, polimer molekülünün serbest uzatılmış kısımları aynı orijinal parçacığın etrafına sarılır ve bu da kolloidin yeniden stabilizasyonunu etkili bir şekilde sağlayabilir. Yeniden stabilizasyon, agresif karıştırma veya uzun süreli çalkalama nedeniyle de meydana gelebilir, bu, parçacıklar arası köprüyü kırabilir ve serbest kalan polimer bölümlerinin aynı orijinal parçacık etrafında geriye doğru katlanmasına izin verebilir. Yüklü veya iyonize edilebilir bölgelere sahip büyük polimerik moleküllerin (polielektrolitler) bir kolloidal dispersiyona eklenmesi, polimerin kolloide bağlanmasıyla sonuçlanır. Polimerik zincirin uzunluğu nedeniyle kolloid-polimer parçacığının hareketi engellenir, böylece diğer parçacıklarla temas sağlanır. Kolloid-polimer parçacıklarından dışarı çıkan polimer zincirleri, benzer parçacıklarla etkileşime girerek "köprüler" oluşturabilir. Bu, parçacık kümelenmesine ve sonunda koagülasyona neden olur.

5. Zeta Potansiyeli ve İzoelektrik Nokta

Kolloid parçacıklar yeterli karşı iyonun varlığında olduğunda elektriksel olarak nötr hale gelirler. Bu noktaya "izoelektrik nokta" denir. İzoelektrik noktadaki zeta potansiyeli sıfırdır. Parçacıklar artık çift tabaka tarafından korunmuyorsa birbirleriyle etkileşime girebilirler. Dolayısıyla, izoelektrik noktada parçacıklar en yüksek kümeleşme potansiyeline sahiptir. Çözeltinin pH'ı hidrosit çökeltisinin izoelektrik noktasının ötesindeyse, hidrosit parçacıkları negatif olarak yüklenir ve kolloid parçacığın yük baskılanması mümkün olmaz. Bu aralıkta kolloid pıhtılaşması ancak hidrosit çökeltisinin miktarı köprü oluşumu ve süpürme floklarının birbirine geçmesi için yeterince yüksekse meydana gelebilir.

10.3. Koagülasyonu Etkileyen Faktörler

Koagülasyon sürecini birçok faktör etkiler (14, 15).

1. Kolloid Konsantrasyonu

Kolloid konsantrasyonun hem gerekli dozaj hem de koagülasyon işleminin verimliliği üzerinde büyük etkisi vardır. Kolloid bir dispersiyonun kararsızlaştırılması için gereken koagülant dozu, çözeltide mevcut olan koloid parçacıkların miktarıyla stokiyometrik olarak ilişkilidir. Bununla birlikte, seyreltik kolloid sistemlerde, süspansiyondaki kolloid sayısının az olması nedeniyle koagülasyon hızı çok yavaştır ve bu nedenle parçacıklar arasında yeterli temas mevcut değildir. Bu tür koşullar altında, bir koagülant yardımının eklenmesiyle veya çökelmiş çamurun geri dönüştürülmesiyle partikül madde konsantrasyonunun artırılması, koagülasyon oranını artıracaktır. Seyreltik bir kolloid süspansiyona büyük bir koagülant dozu uygulanması, kolloidlerin yeniden stabilize edilmesi şansının artmasıyla sonuçlanacaktır.

2. Koagülant Dozu

Alüminyum ve demir gibi koagülant dozunun, suda bulanıklığa neden olan parçacıkların uzaklaştırılma derecesi ile ölçülen koagülasyon üzerindeki etkisi Stumm ve O'Melia (1968) tarafından ayrıntılı olarak değerlendirilmiştir. Aralarındaki ilişkiyi, ilk düşük doz bölgesinden başlayarak dört bölgeye ayırmışlar ve dozu, dördüncü bölgede uygulanan en yüksek doza kadar kademeli olarak artırmışlardır:

Bölge 1: Kolloid dengenin bozulması için yeterli koagülant mevcut değildir.

Bölge 2: Kararsızlaştırmanın gerçekleşmesine izin vermek için yeterli koagülant eklenmiştir.

Bölge 3: Aşırı koagülasyon konsantrasyonu, yükün tersine çevrilmesine ve parçacıkların yeniden stabilizasyonuna neden olabilir.

Bölge 4: Metal hidroksit çökeltisi ile aşırı doygunluk, kolloid parçacıkları yakalar ve çok etkili bir süpürme koagülasyonu gerçekleştirir. Yukarıdaki bölgelerden herhangi birinin başlamasını, bitmesini veya ortadan kaldırılmasını tetikleyen koagülant dozu aralığı, kolloidal parçacık konsantrasyonuna ve pH değerine bağlıdır.

3. Zeta Potansiyeli

Zeta potansiyeli koloidal parçacıkların net yükünü temsil eder. Sonuç olarak, zeta potansiyelinin değeri ne kadar yüksek olursa, parçacıklar arasındaki itici gücün büyüklüğü de o kadar büyük olur ve dolayısıyla koloidal sistem o kadar kararlı olur. Zeta potansiyelinin büyüklüğü, bir elektrik alanındaki parçacık hareketliliğinin elektroforetik ölçümüyle belirlenir.

Zeta potansiyeli, bir koloidal parçacığın kayma düzlemi ile çözeltinin büyük kısmı arasındaki elektrik potansiyel farkı olarak tanımlanır. Zeta potansiyeli, koloidal parçacığın elektrik yükünün dolaylı bir ölçüsüdür. Zeta potansiyeli, bilinen yoğunluktaki bir elektrik potansiyeli altında hareket eden bir parçacığın hızını belirleyerek deneysel olarak ölçülebilir. Parçacığın yüzeyi ile çözelti arasındaki gerçek potansiyel deneysel olarak ölçülemez.

Zeta Potansiyelinin Deneysel Verilerden Kantitatif Belirlenmesi:

Zeta potansiyeli şu şekilde tanımlanır:

$$\xi = \frac{4\pi v}{\epsilon V_x} = \frac{4\pi\mu EM}{\epsilon} \quad (8)$$

Burada; ξ : zeta potansiyeli; v : parçacık hızı; ϵ : ortamın dielektrik sabiti; V_x : birim uzunluk başına uygulanan potansiyel ve EM : elektroforetik hareketlilik.

Suda 25 °C'de zeta potansiyeli doğrudan şu şekilde hesaplanabilir:

$$\xi = 12EM \quad (9)$$

Burada; ξ : mV cinsinden zeta potansiyeli ve EM : elektroforetik hareketlilik ($\text{cm}^2/(\text{V.s})$). Atıksu kolloidleri için ortalama zeta potansiyeli -16 ila -22 mV'dir.

4. Kolloidlerin Suyu Afinitesi

Hidrofilik kolloidler çok kararlıdır. Hidrasyon kabukları nedeniyle kimyasal maddeler emilen su moleküllerinin yerini kolaylıkla tutamaz ve sonuç olarak bunların koagülasyonu ve süspansiyondan uzaklaştırılması zordur. Hidrofilik dispersiyonların kararlılığı, elektrostatik yüklerinden çok suya olan "eğilimlerine" bağlıdır. Bu tür parçacıkları içeren süspansiyonların, normalde hidrofobik parçacıkların kararlılığını bozmak için gerekenden 10-20 kat daha fazla koagülant gerektirdiği tahmin edilmektedir. Bununla birlikte, bulanık sudaki koloidal parçacıkların büyük bir kısmı genellikle hidrofobik-hidrofilik özelliklerin bir karışımını ortaya koyarlar ve bu da koagülasyon zorluk dereceleri açısından orta düzeyde süspansiyonlarla sonuçlanır.

5. pH değeri

pH, H^+ ve OH^- iyon konsantrasyonunun bir ölçüsüdür. Potansiyeli belirleyen katmanda bu iyonların varlığı, izoelektrik noktanın altındaki pH değerlerinde parçacık yükünün daha pozitif veya daha az negatif olmasına neden olabilir. İzoelektrik noktanın üzerindeki yüksek pH değerlerinde ters etki meydana gelir, böylece parçacık yükü daha negatif veya daha az pozitif olur. İzoelektrik nokta, yükün neredeyse nötrale olduğu pH değeridir. Alüminyum hidroksit izoelektrik noktası pH 8 civarındadır. Çözeltideki iyonik kuvvete göre değişir ancak normalde pH 7 ila 9 aralığındadır. Kolloid dispersiyonların çözünürlüğü pH'dan radikal bir şekilde etkilenir. $Al(OH)_3$ doğası gereği amfoteriktir ve düşük ve yüksek pH'ta çözünür. En büyük adsorpsiyon, çözünürlüğün minimum olduğu pH aralığında meydana gelir. Metalik tuzlar için optimum pH aralıklarının örnekleri Tablo 1'de gösterilmektedir.

Tablo 1. Koagülantlar için Optimum pH Değerleri (16).

Koagülant	pH
Alüminyum sülfat	4.0-7.0
Demir sülfat	8.5 ve üzeri
Demir klorür	3.5-6.5 ve 8.5 üzeri
Demir 2 klorür	3.5-7.0 ve 9.0 üzeri

Amirtharajah ve Mills (1982), alüm ile optimal koagülasyonun 5 ve 7'ye yakın pH değerlerinde gerçekleştiğini bildirmiştir. Bu noktalarda, pozitif yüklü alüminyum hidroksit, negatif yüklü bulanıklık üreten kolloidal parçacıkları nötrale ederek sıfır zeta potansiyeli ile sonuçlanır. Bununla birlikte, 5 ila 7 arasındaki pH aralığında kolloidal parçacıklar, pozitif yüklü alüminyum hidroksit türlerinin aşırı adsorpsiyonunun getirdiği yükün tersine çevrilmesi nedeniyle yeniden dengelenir. pH'ın polimerin davranışı ve koagülasyondaki etkinliği üzerindeki etkisi, pH ile elektrolit üzerindeki yük arasındaki etkileşim nedeniyle özellikle önemlidir. pH ile yük değişiminin boyutu, polimer üzerindeki aktif grup tipinin (karboksil, amino vb.) ve bu grupların kimyasının bir fonksiyonudur.

6. Çözeltideki Anyonlar

Alüm ve demirin koagülant olarak kullanılmasındaki kısıtlamalardan biri, yükün tersine çevrilmesi ve kolloidlerin yeniden stabilizasyonunun meydana gelmesidir. Ancak bu davranış sülfat, silikat ve fosfat gibi anyonların yüksek konsantrasyonlarının varlığında bastırılabilir veya ortadan kaldırılabilir. 10 ila 14 mg/L'yi aşan SO_4^{2-} konsantrasyonunun yeniden stabilizasyonu önleme yeteneğine sahip olduğu bulunmuştur. Alüm ile koagülasyon, pozitif yüklü alüminyum hidroksioksitlerin çeşitli türleri tarafından sağlanır. Alüminyum hidroksit, en düşük yüküne ve en düşük çözünürlüğüne, pH 7 ila 9 aralığında yer alan izoelektrik noktasında sahiptir. Sonuç olarak alüm dozu bu pH aralığında artırıldığında alüminyum hidroksit çökeltisinin oluşması nedeniyle süpürme koagülasyonu meydana gelir. Bununla birlikte, daha düşük pH değerlerinde (5-7), daha yüksek alüm dozları, parçacıkların ara yüzünde adsorbe edilen pozitif yüklü alüm türlerini artırma eğiliminde olacak ve bu da yükün tersine çevrilmesine ve kolloid parçacıkların yeniden stabilizasyonuna yol açacaktır.

7. Çözeltideki Katyonlar

Ham sudaki Ca^{+2} ve Mg^{+2} gibi iki değerlikli katyonların varlığı, genellikle negatif yüklü kolloid kil parçacıklarının anyonik polimerler tarafından pıhtılaştırılmasında yardımcı olmakla kalmayıp aynı

zamanda gerekli olduğu da kabul edilir. Bu yararlı etkinin arkasında üç nedenin olduğu öne sürülmüştür:

1. Kolloidal çift tabakanın sıkıştırılması,
2. Kolloidal negatif yükün azaltılması ve itici potansiyelin en aza indirilmesi ve
3. Adsorplanan polimerler arasındaki itici bariyer aralığının azaltılmasıdır.

8. Sıcaklık

Metalik tuzlarla koagülasyon düşük sıcaklıktan olumsuz etkilenir. Ancak alüm kullanımında etkinin daha belirgin olduğu yapılan çalışmalardan belirlenmiştir, bu nedenle düşük su sıcaklıklarında çalışırken demir tuzlarına geçilmesi önerilmiştir. Diğer bir alternatif seçenek ise koagülasyon yardımcısı olarak bentonit eklemektir. Negatif yüklü kil parçacıklarının eklenmesi, koagülasyon işleminin süpürme koagülasyonu yerine yük nötralizasyonu sonucu ilerlemesini sağlayacaktır. Daha yüksek sıcaklıklarda koagülasyon hızı ve etkinliğindeki artış aşağıdaki etkilere bağlanabilir:

1. Moleküllerin hızının ve dolayısıyla kinetik enerjinin artması,
2. Kimyasal reaksiyonların hızında artış,
3. Flok oluşum süresinin azalması,
4. Suyun viskozitesinde azalma ve
5. Flokların yapısında meydana gelen ve daha büyük topaklaşmaya yol açan değişikliktir.

10.4. Koagülantlar

Koagülasyonu sağlamak için suya eklenen kimyasal maddeler aşağıdaki üç özelliğe sahip olmalıdır:

1. Koagülant olarak etkinliği belirlenmiş olan üç değerlikli metalik katyonlar veya polimerler içermelidir.
2. Toksik olmamalıdır ve insan sağlığı üzerinde olumsuz fizyolojik etkileri yoktur.
3. Su arıtma uygulamalarında yaygın olarak kullanılan pH aralıklarında çözünmez veya düşük çözünürlükte olmalıdır.

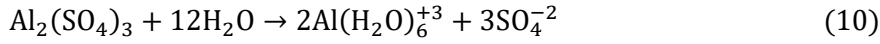
Etkili bir koagülasyon temel işlemine sahip olmak ve arıtılmış suda mümkün olan en düşük kimyasal madde kalıntısı bırakabilmek için bu gereklidir. Su ve atık su arıtımında en yaygın kullanılan koagülantlar arasında alüminyum sülfat demir klorür, demir sülfat, demir sülfat, sodyum alüminat, polialüminyum klorür ve organik polimerler bulunur.

Tablo 2. Yaygın Kullanılan Koagülantların Özellikleri (17).

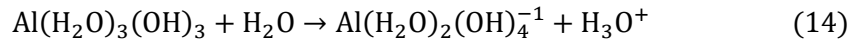
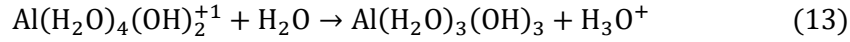
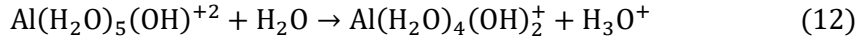
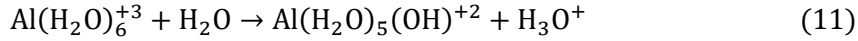
Adı	Formül	Molekül ağırlık	Yoğunluk (kg/m ³)
Alüm	Al ₂ (SO ₄) ₃	342.1	2710
	Al ₂ (SO ₄) ₃ ·14H ₂ O	594.3	
	Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O	666.7	
Demir klorür	FeCl ₃	162.1	2800
Demir sülfat	Fe ₂ (SO ₄) ₃	400	1899
Demir sülfat	Fe ₂ (SO ₄) ₃ ·7H ₂ O	278	3097
Kireç	Ca(OH) ₂	74.1	2200

1. Alüminyum Tuzları: Metalik tuzların kimyası karmaşıktır. Çözünme, hidroliz ve polimerizasyon reaksiyonlarını içerir.

Çözünme: Sudaki tüm metal katyonları sulu kompleksler halinde hidratlı formda bulunur. Basit alüminyum çeşidi sulu bir çözeltide mevcut değildir. Aksine, alüminyum türleri Al(H₂O)₆⁺³ olarak metal hidroksit formunda mevcuttur:



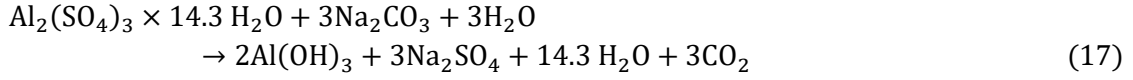
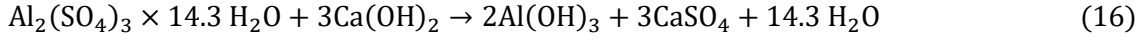
Alüm suda çözünmesiyle oluşan sulu metal iyonları asidik veya proton vericidir. Bu da, aşağıdaki hidrolitik reaksiyonlarla gösterilmektedir:



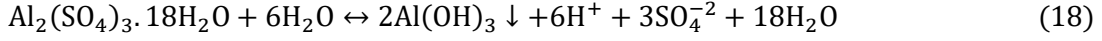
Polimerizasyon: Hidroliz ürünleri olarak oluşan hidrokso kompleksler, Al₆(OH)₁₅⁺³, Al₇(OH)₁₇⁺⁴, Al₈(OH)₂₀⁺⁴ ve Al₁₃(OH)₃₄⁺⁵ gibi çeşitli hidroksimetal polimerleri oluşturmak üzere birleşebilir. Sulu bir ortama alüm eklenmesinin net sonucu, çözünmeyen büyük pozitif yüklü komplekslerin oluşması ve hidrojen iyonlarının oluşmasıdır. Koagülantın eklenmesinin ardından suda bulunan türlerin gerçek kesin çeşitliliği hem pH hem de uygulanan doz tarafından belirlenir. Doz, alüm sudaki çözünürlüğünü aşacak şekilde artırıldığında hidroliz meydana gelir. Dozun daha da arttırılmasıyla, çeşitli hidroksi kompleksler oluşur, ardından hidroksimetal polimerlerin üretimi ve son olarak alüminyum hidroksit çökeltilerinin oluşumu gerçekleşir. Alüm suda çözünmesi hidrojen iyonlarının konsantrasyonunu arttırdığından, net etki pH'ta bir düşüş veya mevcut alkaliliğin tüketilmesi söz konusudur:



Eşitlik (15)'de gösterildiği gibi, her ilave mol alüm dozu 6 mol alkalinite (HCO₃⁻ olarak) tüketir ve 6 mol karbondioksit üretir. Bu, her mg/L alümün suyun alkalinitesini 0,50 mg/L (CaCO₃ olarak) azaltacağı ve 0,44 mg/L karbondioksit üreteceği anlamına gelir. Suda yeterli doğal alkalilik (tamponlama kapasitesi) mevcut olduğu sürece alümün pH'ı düşürme eğilimi operasyonel bir sorun yaratmaz. Doğal alkalilik alüm dozuyla reaksiyona girecek kadar yeterli olmadığında açığı kapatmak için kireç veya soda külü eklenebilir:

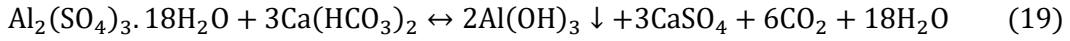


Soda Alüm Hidrolizi: Atık suya alüm (hidratlı alüminyum sülfat) eklenmesi, sülfatın hidrolizine ve bunun sonucunda aşağıdaki reaksiyonlara göre çözünmeyen alüminyum hidroksitin oluşumuna neden olur:

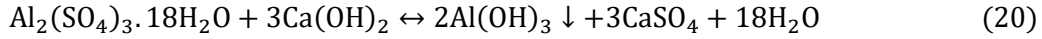


Çözünmeyen alüminyum hidroksit, bir flok çökeltisi oluşturur. Atık su tamponlanmazsa, ortaya çıkan H^+ oluşumunun (pH artışı) reaksiyonun daha fazla ilerlemesini engelleyecektir.

Kalsiyum ve Magnezyum Alkalinitesi ile Alüm Reaksiyonu: Kalsiyum veya magnezyum bikarbonat alkalinitesi varlığında alüm, daha önce olduğu gibi çöken ve kolloid gideriminden sorumlu süpürücü bir flok oluşturan alüminyum hidroksit oluşturur:

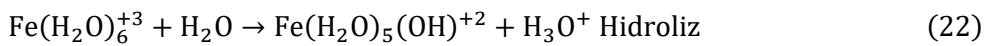
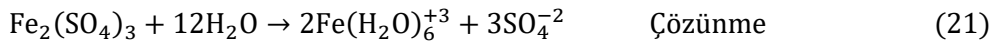


Alkalinite yeterli değilse kireç ilave edilebilir:

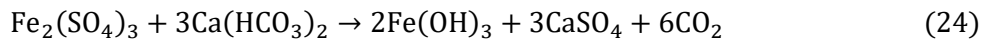


Kireç, maliyetinin düşük olması nedeniyle en yaygın kullanılan kimyasal maddedir. Ancak soda külünün kirece göre avantajı, suyun sertliğini artırmamasıdır. Alüm ile koagülasyon için optimum pH yaklaşık 6'dır ve etkili çalışma aralığı pH 5 ile 8 arasındadır.

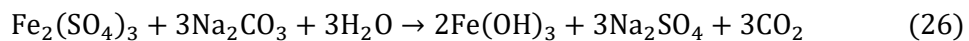
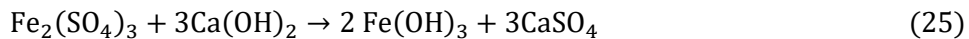
2. Demir Tuzları: Demir tuzlar (demir 2 klorür ve demir sülfat) suya eklendiğinde alümle benzer şekilde davranır. Demir sülfat için aşağıdaki reaksiyonlarda gösterildiği gibi, çözünme, hidroliz ve polimerizasyon reaksiyonları alüm ile aynıdır:



Demir tuzları da çözelti halinde asidiktir ve alkaliliği tüketir:

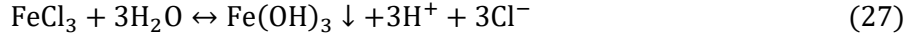


Doğal alkalilik yeterli değilse kireç veya soda külü eklenebilir:



Demir koagülantların belirli su türlerini pıhtılaştırırken bazı avantajları olabilir. Birincisi, koagülasyon daha geniş bir pH aralığında, genellikle pH 4 ila 9 arasında etkilidir. Bununla birlikte, en iyi performans, pH 3,5 ila 6,5 arasında ve 8,5'in üzerindedir. İkincisi, hızla çökebilene güçlü ve ağır bir topak üretilir. Üçüncüsü, demir tuzlar renk, tat ve koku üreten maddelerin giderilmesinde daha etkilidir.

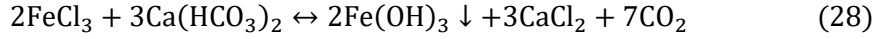
Atık suya demir klorür eklenmesi, aşağıdaki reaksiyona göre demir klorürün hidrolizini ve bunun sonucunda çözünmeyen demir hidroksitin oluşmasını sağlar:



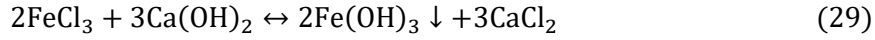
Çözünmeyen demir hidroksit, kolloid gideriminden sorumlu jelatinimsi süpürücü bir flok çökeltisi oluşturur. Atık su tamponlanmazsa, oluşan H^+ oluşumunun (pH azalması) reaksiyonun daha fazla ilerlemesini engelleyecektir.

Kalsiyum ve Magnezyum Alkalinitesi ile Demir Klorür Reaksiyonu:

Kalsiyum (Ca^{2+}) veya magnezyum (Mg^{2+}) iyonlarının bulunduğu sistemlerde, bikarbonat alkalinitesi varlığı, demir(III) klorür (FeCl_3) ile yapılan koagülasyon işlemini etkiler. Bu koşullarda, demir klorür suya eklendiğinde hidrolize uğrayarak çökelebilen demir(III) hidroksit (Fe(OH)_3) oluşturur. Bu reaksiyon sırasında oluşan demir hidroksit, kolloidal maddelerin giderilmesinden sorumlu olan "süpürücü flok" (sweep floc) işlevi görür. Yani bu hidroksit çökelişi, yalnızca yük nötralizasyonu yoluyla değil, aynı zamanda kolloidleri fiziksel olarak sararak çökelmelerini sağlar. Bikarbonat alkalinitesi, bu hidroliz reaksiyonunda tampon görevi görerek pH'nın ani düşmesini önler ve flok oluşumu için uygun bir ortam sağlar. Kalsiyum ve magnezyum gibi sertlik iyonları da sistemdeki iyonik dengeyi ve flokun yapısını etkileyerek, koagülasyon-verimliliğini artırabilir.

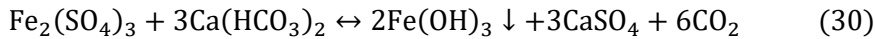


Alkalinite yetersizse kireç eklenebilir:

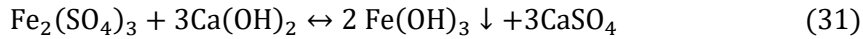


Demir sülfat alkalinite veya kireç reaksiyonu:

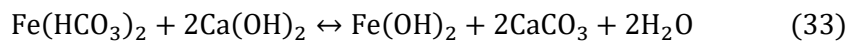
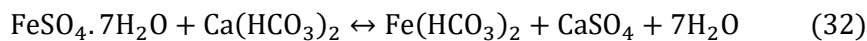
Demir sülfat, kalsiyum veya magnezyum varlığında demir hidroksit oluşturur, bu da kolloid gideriminden sorumlu süpürücü bir flok oluşturur:



Alkalinite yetersizse kireç eklenebilir:



Demir sülfat bir koagülant olarak kullanılırsa, alkalinite ve kireç (veya tek başına kireç) demir hidroksit oluşturmak için gereklidir ve bu daha sonra sudaki oksijen tarafından demir hidroksite dönüştürülür:



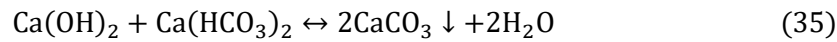
Tablo 3. Koagülant Ekleme Stratejileri (20).

Kolloid konsantrasyonu	Alkalinite seviyesi	Destabilizasyon mekanizması	Al ve Fe ekleme stratejisi
Yüksek	Düşük	Yük nötralizasyon	Kolay koagülasyon
Yüksek	Yüksek	Yük nötralizasyon	Yüksek doz veya alkaliniteyi giderin ve düşük doz ekleyin
Düşük	Yüksek	Flok sürüklenmesi	Yüksek doz Kolay koagülasyon
Düşük	Düşük	Etkinsiz	Alkaliniteyi artırın veya başka bir koagülant kullanın

Tablo 4. Tipik Koagülant Dozu (20).

Koagülant	Doz (mg/L)	pH
Alüm	75-250	4.5-7.0
FeCl ₃	35-150	4.5-7.0
FeSO ₄ .7H ₂ O	70-200	4.0-7.0
Kireç	150-500	9.0-11.0
Katyonik Elektrolitler	2-5	-
Noniyonik ve aniyonik elektrolitler	0.25-1.0	-

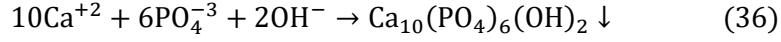
Koagülant olarak Kireç: Kireç, genel olarak Ca(OH)₂ (sönmüş kireç) veya CaO (sönmemiş kireç) gibi kalsiyum ve oksijen bileşikleri için kullanılan bir terimdir. Ticari kireç ürünleri genellikle az miktarda magnezyum da içerir. Bikarbonat iyonlarının (HCO₃⁻) bulunduğu ortamlarda, kireç ile reaksiyona girerek kalsiyum karbonat (CaCO₃) çökmesi oluşur. Bu çökme süreci, süpürme flok mekanizması ile kolloidal maddelerin giderilmesini sağlar. Yani, oluşan CaCO₃ tanecikleri, çözeltideki kolloidleri fiziksel olarak çevreleyip birlikte çökeltirek sistemden uzaklaştırır. Bu mekanizma, kirecin sadece pH'ı yükseltici etkisinin ötesinde, aktif bir flok oluşturucu madde gibi davranması sayesinde gerçekleşir. Aynı zamanda bu süreç, sudaki bulanıklığın ve renk veren maddelerin giderilmesinde yaygın olarak kullanılır.



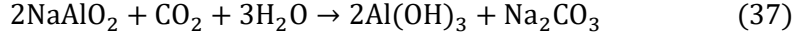
Eğer atık su asidik özellikteyse, kireç ilavesi öncelikle asidin nötralizasyonunu sağlayacaktır; bu aşamada kolloid giderimi henüz gerçekleşmez. Kireç (Ca(OH)₂) ilavesi, pH'ı 9,5'in üzerine çıkarmaya yetecek düzeydeyse, kirecin içerdiği magnezyum bileşenleri, çözeltide magnezyum hidroksit (Mg(OH)₂) şeklinde çöker. Magnezyum hidroksit, su arıtımında kolloid giderimi açısından yüksek etkililiğe sahiptir. Jelatinimsi yapısı sayesinde kolloid parçacıkları yüzeyine adsorbe ederek etkili bir berraklaştırma sağlar. Bu nedenle, Mg(OH)₂ çökmesi genellikle istenen bir durumdur. Ancak, bu jel benzeri yapı aynı zamanda çamurun susuzlaştırılmasını zorlaştırabilir. Mg(OH)₂ içeren çamurlar daha hacimli, su tutma kapasitesi yüksek ve filtrelenebilirliği daha zor olabilir. Bu durum, çamur arıtma ve bertaraf maliyetlerini artırabilir.

Fosfatların Kireçle Koagülasyon Üzerindeki Etkisi: Atık suya kireç eklenmesi, önce atık suyun nötralizasyonu ve ardından bikarbonatlar mevcutsa CaCO₃'ün çökmesiyle sonuçlanacaktır.

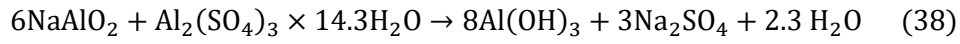
Ca(OH)₂ eklenmesinin bir sonucu olarak, atık suyun pH'ı yaklaşık 10'un üzerine çıkarsa ve fosfatlar mevcutsa, aşağıdaki çökeltme reaksiyonu meydana gelebilir ve hidroksilapatitin çökelti halinde oluşur.



3. Sodyum Alüminat: Sodyum alüminat ile diğer yaygın koagülantlar, alüm ve demir tuzları arasındaki temel fark, çözeltinin asidik olmaktan ziyade alkali olmasıdır. Doğal karbondioksit asitliğiyle reaksiyona girer ve alüminyum hidroksit topakları üretir:



Sodyum alüminat, kazan suyunun arıtımında en yaygın olarak alümla birlikte kullanılır. Sudaki bu kombinasyon aynı zamanda sodyum alümün karbon dioksit asitliği ile önceki reaksiyonuna benzer şekilde alüminyum hidroksit topakları da üretir:



Sodyum alüminat, alüminanın sodyum hidroksit içinde çözülmesiyle üretilebilir. Bu koagülantın geniş çapta kullanılmasının önündeki temel engel, nispeten yüksek maliyetidir.

4. Polimerik İnorganik Tuzlar: Bulanık suları pıhtılaştırmak için demir ve alüminyum tuzları giderek daha fazla kullanılmaktadır. Ticari preparatlar mevcut olmasına rağmen, bunlar daha yaygın olarak demir ve alüminyum tuzlarının konsantre çözeltilerini nötralize etmek için bir bazın eklenmesiyle yerinde hazırlanır. Polimerizasyon aşağıdakilerden etkilenir:

- Tuz çözeltisinin konsantrasyonu,
- Baz çözeltinin türü ve konsantrasyonu,
- İyonik kuvvet ve
- Sıcaklıktır.

5. Organik Polimerler: Sentetik organik polimerler, küçük alt birimlerden veya monomerik birimlerden oluşan uzun zincirli moleküllerdir. Karboksil, amino veya sülfonik gruplar gibi iyonlaşabilen gruplar içeren polimerlere polielektrolitler denir. İyonlaşabilen grupları olmayan polimerler iyonik değildir. Öte yandan, polielektrolitler katyonik (pozitif gruplar içerir), anyonik (negatif gruplar içerir) veya amfolitik (hem pozitif hem de negatif gruplar içerir) olabilir. Polimerler, yük nötrleştirme, parçacıklar arası köprüleme veya her ikisi yoluyla parçacıkları kararsız hale getirme yeteneklerinden dolayı mükemmel koagülantlar olarak işlev görürler. Anyonik ve iyonik olmayan polimerler, köprü etkisi yoluyla negatif yüklü kolloidal parçacıkların stabilitesini bozar. Öte yandan katyonik polimerler, hem yük nötralizasyonu hem de parçacıklar arası köprüleme yoluyla bu tür parçacıkları istikrarsızlaştırabilir ve pıhtılaştırabilir. Polimerlerin koagülant olarak kullanım etkinliğinde rol oynayan faktörler:

1. Polimer özellikleri:

- Polimerlerdeki fonksiyonel gruplar: Grupların türü, kolloidal parçacıkların yüzeyindeki bölgelere spesifik bağlanma için önemlidir,
- Yük yoğunluğu
- Molekül ağırlığı ve boyutu: Anyonik ve noniyonik polimerlerin etkinliği için büyük boyut önemlidir.

2. Çözünme özellikleri:

- pH: Hem polimerlerin hem de kolloidal parçacıkların yükünü etkileyebilir ve
- İki değerlikli katyonlar, (Ca^{+2} , Mg^{+2}) anyonik polimerlerin negatif yüklü kolloidleri etkili bir şekilde dengesizleştirmesini sağlamak için gereklidir.

Polimerlerin arıtma tesislerine beslenmesinde dozunun doğru ve hassas kontrolü çok önemlidir. Gerekinden düşük konsantrasyonlar etkili koagülasyon sağlamazken, polimerlerin aşırı dozlanması yükün tersine çevrilmesine ve kolloidal sistemin yeniden stabilizasyonuna neden olur. Ayrıca polimerler metalik tuzlara göre daha pahalıdır. Ancak bu genellikle düşük polimer dozu ve azaltılmış çamur oluşumu nedeniyle tercih edilebilir.

6. Polielektrolitler: Polielektrolitler zincirleri boyunca iyonize edilebilir gruplara veya yüklü gruplara sahip sentetik veya organik polimerik moleküllerdir. Polielektrolitler kökenlerine göre doğal, yani nişasta ürünlerinden türetilmiş veya biyolojik kökenli (alglerden elde edilen aljinat, kabuklardaki kitinin asitleştirilmesinden elde edilen kitosan vb.) ve sentetik, yani monomerlerden (poliamin, sülfonat vb.) sentetik olarak polimerize edilmiş olarak sınıflandırılabilir. Polielektrolitler ayrıca çözelti halindeyken sahip oldukları yüke göre katyonik, iyonik ve anyonik olmak üzere sınıflandırılır.

Tablo 5. Polielektrolitlerin örnekleri (20).

Tip	Fonksiyonel Grup	Örnek
Katyonik	Amin, Kuaterner Amonyum	Polyethyleneamine Polydiallyldimethylammonium
Non iyonik	Polialkol, Amid	Polyvinylalcohol Polyacrylamide
Anyonik	Karboksilik, Sülfonik	Polymethacrylic acid Polyvinylsulfonate

Katyonik polielektrolitler, genellikle negatif yüklü kolloidleri koagüle etmek amacıyla kullanılan en yaygın polimer tipidir. Bu tür polielektrolitler tarafından gerçekleştirilen kolloid destabilizasyonu, yük nötralizasyonu ve polimer köprülenmesi gibi iki temel mekanizmaya dayanır. Bu mekanizmalar, parçacıklar arasındaki elektrostatik itmenin azaltılması ve parçacıkların birbirine bağlanarak daha büyük floklar oluşturmasını sağlar. Noniyonik ve anyonik polielektrolitler de bazı durumlarda negatif yüklü kolloidlerin destabilizasyonunda kullanılabilir. Ancak bu durumda destabilizasyon mekanizması tam olarak açıklanamamıştır. Yine de, bu etki polimer köprülenmesi yoluyla gerçekleştiği düşünülmektedir.

7. Koagülasyon Yardımcı Maddeleri: Koagülasyon yardımcı maddeleri bazen koagülasyon ve topaklanma için optimum koşulları elde etmek için kullanılır. Amaç daha hızlı floklar oluşumu elde etmek, daha yoğun ve daha güçlü floklar üretmek, koagülant dozajını azaltmak, etkin pH aralığını genişletmek, bulanıklık ve diğer maddelerin giderimini iyileştirmektir. Koagülant yardımcıları:

- Alkalinite ilavesi:** İyi bir topak oluşturmak için asidik metalik koagülantlarla reaksiyona girecek yeterli doğal alkaliliğe sahip olmayan sulara alkalilik eklenmelidir. Alkalinite genellikle hidratlı kireç [$\text{Ca}(\text{OH})_2$] ilavesiyle hidroksit iyonu formunda veya soda külü (Na_2CO_3) ilavesiyle karbonat iyonu formunda desteklenir.
- pH ayarı:** Asitler ve alkaliler, suyun pH'ını koagülasyon için en uygun pH aralığına getirecek şekilde ayarlamak için kullanılır. pH'ın düşürülmesi genellikle sülfürik ve fosforik asitlerin

eklenmesiyle gerçekleştirilir. pH'ın arttırılması kireç, sodyum hidroksit ve soda külü ilavesiyle sağlanır.

- c. **Partikül ilavesi:** Bentonit killerin ve aktifleştirilmiş silikanın (sülfürik asit veya alüm ile işlenmiş sodyum silikat) eklenmesi, düşük bulanıklıktaki suların pıhtılaştırılmasında çok faydalıdır. Bu koagülant yardımcı maddeler, yeterli miktarlarda eklendiğinde partikül konsantrasyonlarını, daha hızlı koagülasyonun gerçekleşeceği ölçüde artırabilir.
- d. **Polimerler:** Organik polimerlerin kullanımı son zamanlarda koagülant yardımcısı olarak aktif silikanın yerini almıştır. Polimerler koagülant üzerinde aynı etkiyi yaratabilirler ve çok daha düşük konsantrasyonlarda uygulanırlar ve kullanımları daha kolaydır. Anyonik ve iyonik olmayan polimerler, etkili koagülasyon için parçacıklar arası köprü sağlamak üzere demir ve alüminyum tuzlarıyla birlikte kullanılır. Polimerler daha güçlü ve daha hızlı çöken floklar üretme eğiliminde olacak ve polimerler olmadan gerekli olan metalik tuz dozajını azaltabilecektir.

10.5. Koagülasyon Kontrolü

Koagülasyonun teorik analizi, süreci anlamak, nasıl çalıştığını ve neyi başarabileceğini bilmek ve bundan maksimum performansın nasıl elde edileceğini anlamak için gereklidir. Dört tip koloidal sistem vardır (21):

1. Tip I- Yüksek koloidal konsantrasyon, düşük alkalinite: Düşük pH 4-6 seviyelerinde sudaki metalik tuzlar pozitif yüklü hidroksimetal polimerler üretir. Bunlar da adsorpsiyon ve yük nötralizasyonu yoluyla negatif yüklü kolloidleri dengeleştirir. Parçacıklı malzemenin yüksek konsantrasyonu, temas ve iyi flokların oluşması için geniş bir fırsat sağlar. Sonuç olarak, yalnızca tek bir değişkenin optimum koagülant dozunun belirlenmesi gerekir:

2. Tip II- Yüksek koloidal konsantrasyon, yüksek alkalinite: Koloidal dengenin bozulması aynı zamanda Tip I'de olduğu gibi adsorpsiyon ve yük nötralizasyonu yoluyla da gerçekleştirilebilir. Ancak yüksek alkaliliğin üstesinden gelmek için iki olası yaklaşım vardır. Bir alternatif, fazla alkaliniteyi tüketmenin yanı sıra pozitif yüklü hidroksimetal polimerleri oluşturmaya yetecek kadar yüksek bir koagülant dozu uygulamaktır. İkinci alternatif, koagülantı beslemeden önce pH'ı düşürmek için bir asit ekleme. Bu durumda optimum koagülant dozajı ve optimum pH gibi iki değişkenin belirlenmesi gerekir.

3. Tip III- Düşük koloidal konsantrasyon, yüksek alkalinite: Düşük koloidal konsantrasyon nedeniyle parçacıklar arası temas ihtimalinin düşük olması nedeniyle, bu durumda uygun yaklaşım, koloidal parçacıkların metal hidroksit çöktürülmesinde tutulmasıyla sonuçlanan yüksek bir koagülant dozu uygulayarak süpürme koagülasyonu elde etmektir. İkinci bir alternatif yaklaşım, parçacık konsantrasyonunu ve dolayısıyla parçacıklar arası temas oranını artıracak bir yardımcı koagülant ekleme. Yük nötralizasyonu yoluyla koagülasyonu sağlamak için daha düşük bir koagülant dozuna ihtiyaç duyulacaktır.

4. Tip IV- Düşük koloidal konsantrasyon, düşük alkalinite: Düşük koloid konsantrasyon ve parçacıklar arası temasların azaltılmış hızı, adsorpsiyon ve yük nötralizasyonu yoluyla etkili koagülasyona izin vermez. Öte yandan, süspansiyonun düşük alkaliliği ve düşük pH'ı, süpürme koagülasyonu yoluyla hızlı ve etkili destabilizasyona olanak sağlamaz. Bu sistemdeki koagülasyon, yardımcı bir koagülant (koloidal konsantrasyonun arttırılması), kireç veya soda külünün eklenmesi (alkalinitenin artırılması) veya her ikisinin de daha düşük konsantrasyonlarda eklenmesiyle sağlanabilir. Ancak proses çok karmaşık olduğundan ve değişken sayısı çok fazla olduğundan, çoğu durumda en iyi koagülant tipini ve optimum dozu veya optimum pH'ını tahmin etmek mümkün değildir. En pratik yaklaşım, jar testi kullanarak sürecin laboratuvar ortamında simüle edilmesidir.

Mevcut diğer alternatifler ve/veya tamamlayıcı teknikler zetametreyi (elektroforetik ölçüm) ve akışlı akım dedektörünü içerir.

10.5.1. Jar-Kavanoz Testi

Kavanoz testi, yeni tesisler için tasarım kriterleri geliştirmek, tesis operasyonlarını optimize etmek ve koagülasyon sürecinin değerlendirilmesi ve kontrolü için mevcut en değerli araçtır. Test sayısı (genellikle altı), test kavanozlarının boyutu (genellikle 1000 mL) ve şekli (yuvarlak veya kare), karıştırma yöntemi (kanatlar, manyetik çubuklar veya pistonlar), karıştırıcı kontrolleri ve entegre aydınlatmanın ünitenin performansı üzerinde kayda değer bir etkisi yoktur.

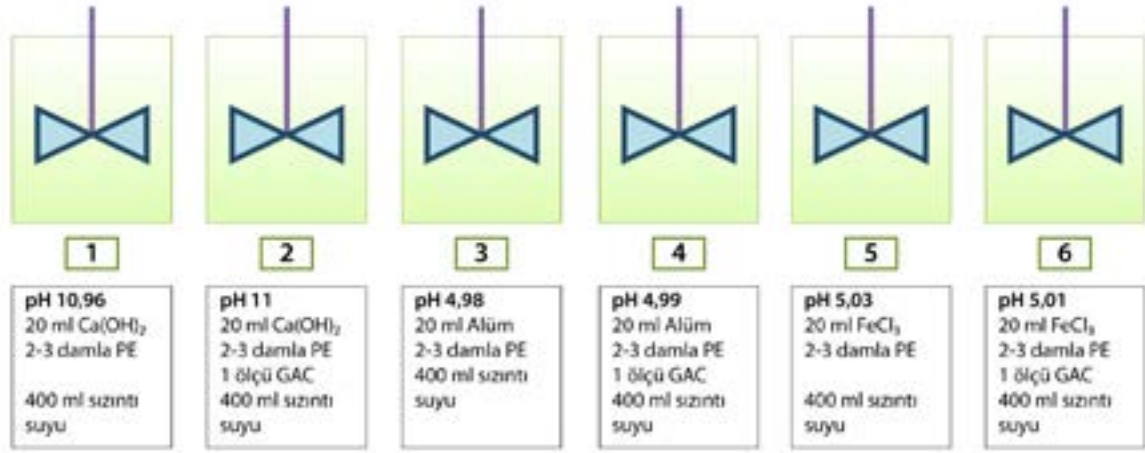
Jar testi ile aşağıdaki parametreleri belirleyebiliriz (22):

- a. Koagülant türü,
- b. Koagülant dozu,
- c. Optimum çalışma pH'ı,
- d. Kimyasal madde ekleme sırası.,
- e. Hızlı karıştırma için optimum enerji ve karıştırma süresi ve
- f. Yavaş karıştırma için optimum enerji ve karıştırma süresidir.

Temel olarak doz optimizasyonu için su/atık su örnekleri bir dizi beherlere eklenir ve çeşitli dozlarda koagülant beherlere eklenir. Koagülantlar 30-60 saniye boyunca 60-80 devir/dakika hızla karıştırıldıktan sonra 15-20 dakika süreyle 25-35 devir/dakika gibi yavaş bir hızda topaklaşmasına izin verilir. Süspansiyon son olarak hareketsiz koşullar altında 20-45 dakika süreyle dinlenmeye bırakılır. Topakların görünümü ve boyutu, topak oluşum zamanı ve çökelme özellikleri not edilir. Karışık sıvıda, bulanıklık, renk, askıdaki katı maddeler ve pH açısından analiz edilir. Eldeki bu bilgilerle, en iyi atık su kalitesi ve minimum koagülant maliyeti temel alınarak optimum kimyasal madde dozu seçilir.



Şekil 5. Sızıntı suyu jar testi (2).



Şekil 6. Ön jar testi denemeleri (2).

10.5.2. Zeta Potansiyeli

Zeta potansiyeli kolloidal parçacığın net yükünü ölçer ve yükün etkili olduğu mesafeye bağlıdır (23):

$$\xi = \frac{4\pi\delta q}{\epsilon} \quad (39)$$

Burada; ξ : zeta potansiyeli; q : kayma yüzeyindeki yük; δ : dağınık tabakanın kalınlığı ve ϵ : sıvının dielektrik sabitidir.

Doğal olarak oluşan kolloidal parçacıkların çoğu negatif yüklüdür. Yük ne kadar negatif olursa, zeta potansiyeli de o kadar yüksek olur ve parçacıklar arasındaki itme kuvveti de o kadar büyük olur ve dolayısıyla sistemin kararlılığı da o kadar büyük olur. Bunun tersi de doğrudur. Zeta potansiyeli sıfıra yaklaştıkça yükler o kadar düşük olur ki itme etkisi azalır ve koşullar topaklanma için ideal hale gelir. Kolloidal stabilite ile zeta potansiyeli arasındaki ilişki Tablo 6'da gösterilmektedir. Belirli bir süspansiyonun zeta potansiyeli Helmholtz-Smoluchowski denklemi kullanılarak belirlenebilir:

$$\xi = \frac{K\mu v}{\epsilon E} \quad (40)$$

Burada; ξ : zeta potansiyeli (mV); K : sabit; μ : viskozite; v : kolloidlerin ölçülen hızı ($\mu\text{m/s}$); ϵ : dielektrik sabiti ve E : uygulanan elektrik alanı gradyanıdır (V/cm).

Dielektrik sabiti ve viskozite sıcaklığa bağlı olduğundan ölçüm suyun çalışma sıcaklığında yapılmalıdır, aksi takdirde sıcaklık farkını telafi edecek bir düzeltme uygulanmalıdır. Örneğin 25°C 'de zeta potansiyeli aşağıdaki eşitlikten bulunabilir:

$$\xi = \frac{12.9v}{E} \quad (41)$$

Zeta potansiyelinin belirlenmesinde kullanılan bir alet olan zetametre, elektroforetik hareketlilik ölçümüne dayanmaktadır. Kolloidal süspansiyonu içeren bir elektroforez hücresine bir elektrik alanı uygulanır. Negatif yüklü parçacıkların anoda doğru aktarımı mikroskopla gözlemlenir. Mikroskobun göz merceği ile hücre arasına yerleştirilen bir prizma, koloidal parçacıklar sabit görünene kadar döndürülür. Bu noktada prizmanın dönüşü parçacıkların aktarım hızını tam olarak iptal eder. Ünite, milivolt zeta potansiyeli cinsinden dijital okuma için donatılmış bir ortalama alma bilgisayarıyla

donatılmıştır. Zeta potansiyelinin ölçümleri, yük nötralizasyonunda koagülasyon etkinliğinin iyi bir göstergesini sağlayabilir ve dolayısıyla koagülasyon sürecinin kontrolüne ve optimizasyonuna yardımcı olabilir. Ancak okuyucuya, bu tekniğin faydalı olmasına rağmen jar testinin yerini alamayacağı hatırlatılmalıdır. Bunun nedeni, zeta potansiyelinin, süpürme koagülasyonuna yol açan parçacıkların birbirine geçmesini tahmin edememesidir.

Tablo-6. Zeta Potansiyeli Koagülasyonun Derecesi İlişkisi (20).

Koagülasyon derecesi	Zeta potansiyeli (mV)
Maksimum	+3-0
Mükemmel	(-1)-(-4)
Orta	(-5)-(-10)
Zayıf	(-11)-(-20)
Yok	(-21)-(-30)

10.5.3. Akış Akımı Dedektörü

Akış akımı dedektörü (AAD), koloidal yükü ölçtüğü için zeta ölçerle aynı işlevi görür. Bu alet bir silindirin içinde kayan bir pistondan oluşur. Koloidal bir süspansiyondan üretilen alternatif akımı iletmek için silindirin uçlarına iki elektrot bağlanır. Piston, silindir içinde yukarı ve aşağı ileri geri hareket ettirildiğinde, su numunesi, piston ile silindir arasındaki dairesel boşluğun içine ve dışına doğru hareket eder. Elektrotlarda üretilen alternatif akım, koloidal parçacıklar üzerindeki yük ile doğru orantılıdır.

10.6. Kimyasal Besleme Sistemleri

Koagülantlar ve yardımcı kimyasalların beslenmesi, bu maddelerin taşınması, depolanması, dozajlanması ve uygun karıştırma ekipmanına iletilmesi süreçlerini kapsar. Kimyasallar genellikle kuru formda veya çözelti halinde satın alınır ve sisteme bu formlarda beslenebilir. Kimyasalın fiziksel ve kimyasal özellikleri, kullanılacak ekipman türünün belirlenmesinde önemli rol oynar. Kuru besleyiciler, daha az ekipman ve iş gücü gerektirdiğinden çözelti sistemlerine kıyasla bazı avantajlar sunar. Çözelti besleme sistemleri, belirli bir konsantrasyonda önceden hazırlanmış çözeltiler özel depolama tanklarında tutulur. Çözelti, ölçüm sıvısı besleyici aracılığıyla uygulama noktasına iletilir. Kullanılan ekipman, istenilen dozajın doğrulukla sağlanabilmesi için kolay ayarlanabilir olmalıdır. Bu nedenle, atık su arıtma tesislerinde en yaygın kullanılan kimyasal madde besleyiciler pozitif deplasmanlı (yer değiştirmeli) tiptedir. Piyasada birçok çeşidi bulunmaktadır:

10.7. Koagülasyon Tasarımı

10.7.1. Karıştırma

Kimyasal maddeler doğru bir şekilde ölçüldükten ve uygulama noktasına iletildikten sonra, arıtılacak suda iyice ve hızlı bir şekilde dağılmaları gerekir (16). Hızlı karıştırmayı daha sonra, halihazırda kolloid dengesinin bozulduğu parçacıklara ve kimyasal çökeltilere temas etme ve daha büyük ve daha ağır, hızlı çöken flok parçacıkları halinde topaklanma şansı verilen yavaş bir karıştırma işlemi izlemelidir. Karıştırma derecesi, suya verilen gücün bir fonksiyonu olan hız gradyanı G ile ölçülür:

$$G = \sqrt{P/\mu V} \quad (42)$$

Burada; G: hız eğimi (s^{-1}); P: güç girişi (J/s veya $N \cdot m/s$ (ft·lb/s)); V: suyun hacmi (m^3) ve μ : dinamik (suyun mutlak) viskozitesidir ($Pa \cdot s$, $N \cdot s/m^2$). Karıştırma için gerekli olan güç mekanik veya hidrolik araçlarla sağlanabilir. Bir karıştırıcı tarafından harcanan güç aşağıdaki şekilde belirlenebilir:

$$P = F_D v_r \quad (43)$$

$$F_D = \frac{C_D A \rho v_r^2}{2} \quad (44)$$

Burada; F_D sürüklenme kuvveti (N veya $kg \cdot m/s^2$); v_r : küreğin suya göre bağlı hızı (m/s (ft/s)) (=küreğin hızının 0,50–0,75'i, v); C_D : sürüklenme katsayısı; A: hareket yönüne dik bir düzlemdeki kanadın alanı (m^2) ve ρ : su yoğunluğudur (kg/m^3). Eşitlikteki F_D ifadesini değiştirirsek:

$$P = \frac{C_D A \rho v_r^3}{2} \quad (45)$$

Eşitlik 46, kürekli karıştırma ile oluşturulan hız gradyanını tanımlar:

$$G = \sqrt{\frac{C_D A \rho v_r^3}{2 \mu V}} \quad (46)$$

Sürtünme katsayısı C_D , kanat boyutlarının ve akış koşullarının bir fonksiyonudur. C_D için yaygın olarak kullanılan değer 1,8'dir. 10^5 'lik bir Reynolds sayısı için sürüklenme katsayısı aşağıdaki ifadede hesaplanabilir:

$$C_D = 0.008 Re + 1.3 \quad (47)$$

Burada Reynolds sayısı: $Re = \rho v_r D / \mu = v_r D / \nu$ (boyutsuz sayı, $R = b/D$); b: kanadın uzunluğu (m) ve D: kanadın genişliğidir (m). Parçacıklar arası temasın hidrolik karıştırma yoluyla sağlandığı perdeli tanklarda, dağılan güç tanktaki yük kaybının bir fonksiyonudur: Burada; Q: su akış hızı (m^3/s); h_f : yük kaybı (m); γ : suyun özgül ağırlığı (N/m^3) ve g: yer çekimi ivmesidir ($9,81 m/s^2$). Hidrolik karıştırma tarafından oluşturulan hız eğimini tanımlar:

$$P = Q \gamma h_f = Q \rho g h_f \quad (48)$$

$$G = \sqrt{Q \gamma h_f / \mu V} = \sqrt{Q \rho g h_f / \mu V} = \sqrt{\gamma h_f / \mu t} = \sqrt{g h_f / \nu t} \quad (49)$$

Burada; t: tankta alıkonma süresi ve ν : suyun kinematik viskozitesidir (m^2/s). Şaftlı bir tanktaki hidrolik yük kaybı, h_f , tanktaki büküm sayısı ile her bir bükümdeki yük kaybının çarpımına eşittir. Üst ve alt akış düzeninin yönündeki her değişiklikteki yük kaybı, hız yükünün bir fonksiyonu olarak hesaplanabilir. Dolayısıyla, şaşırtmalı bir tanktaki toplam h_f aşağıdaki ilişkiden hesaplanabilir:

$$h_f = \frac{n K v^2}{2g} \quad (50)$$

Burada; n: tanktaki kıvrımların sayısı; K: sabit = kıvrımın geometrisine bağlı olarak 2,0–4 ve v: su hızıdır (m/s).

10.7.2. Hızlı Karıştırma

Hızlı karıştırmanın temel amacı, eklenen kimyasal maddenin su içinde homojen bir şekilde dağılmasını sağlamaktır. Anlık karıştırma, yalnızca yeterli olmakla kalmaz, aynı zamanda istenen bir durumdur. Bunun sebepleri şunlardır:

1. Etkili koagülant türlerinin oluşumu, büyük ölçüde kimyasal maddelerin su içerisinde düzgün ve hızlı bir şekilde dağılmasına bağlıdır.
2. Monohidroksi kompleksler ve diğer hidrosometal polimerlerin oluşum hızları oldukça yüksektir; bu nedenle hızlı karıştırma ile bu tür türlerin istenilen şekilde oluşumu desteklenir.
3. Farklı koagülant ürünlerinin adsorpsiyon hızları da oldukça yüksektir, bu nedenle kimyasalın hızlı ve iyi bir şekilde dağılması, verimli adsorpsiyon için gereklidir.

Bu reaksiyonlar 1 saniyeden daha kısa sürede tamamlanacağından, uzun karıştırma süreleri genellikle gerekli değildir. Bununla birlikte, atık su ve biyolojik katı madde arıtımında olduğu gibi kırılğan kolloid parçacıklarla uğraşırken, daha uzun bir zaman aralığı boyunca daha az yoğun bir karıştırma yoluyla gerekli dispersiyonun elde edilmesi akıllıca olabilir. Hızlı karışımın verimliliği, hız gradyanı G ve temas süresi t cinsinden ölçülen suya verilen güce bağlıdır. Önerilen alıkonma süreleri 1 saniyeden 1 dakikaya kadar değişir ve G değerleri 700 ila 4000 s^{-1} arasındadır. Tablo 7, G ve t için tasarım değerlerini göstermektedir. Çoğu durumda hızlı karıştırma ünitelerinin tasarımı için G ve t 'nin çarpımı olan Gt kullanılır. Önerilen Gt değerleri 10.000 ila 40.000 arasında değişebilir. Ayrıca, bazı araştırmacılar, G 'yi temas süresine ek olarak koagülant konsantrasyonuyla ilişkilendiren ampirik bir ilişki önermişlerdir:

$$GtC^{1.46} = 5.9 \times 10^6 \quad (51)$$

Burada; C : koagülant konsantrasyonudur (mg/L).

Hızlı kimyasal dağılım genellikle bir tür karıştırma cihazı, hava enjeksiyonu veya hidrolik türbülansla elde edilir:

1. Mekanik karıştırıcılar: Mekanik karıştırma, su arıtımında en yaygın kullanılan yöntemdir. Operasyonel değişikliklere uyum sağlama konusunda esnektir, güvenilirdir ve eklenen kimyasal maddelerin dağılımını sağlamada çok etkilidir. Mekanik bir karıştırma cihazı pervane, pervane veya türbin olarak sınıflandırılabilir. Geleneksel hızlı karıştırma tankları genellikle $700\text{-}1000\text{ s}^{-1}$ hız gradyanları ile $10\text{-}60$ s'lik bir bekletme süresi için tasarlanmıştır. Güç gereksinimi $0,9$ ile $1,2\text{hp/mgd}$ arasında değişir.

2. Hat içi karıştırıcılar ve pompalar: Hat içi karıştırıcılar, düşük maliyetleri ve kompakt kurulumlarının yanı sıra değişken hızlı sürücülerle donatıldığında esneklikleri nedeniyle giderek daha popüler hale geliyor. Bu cihazlarda oluşturulan tipik hız gradyanları $3000\text{-}5000 \text{ s}^{-1}$ olup kalma süreleri $0,5\text{-}1,0$ s'dir.

3. Hidrolik sıçramalar. Su arıtma tesisinin girişinde Parshall kanalının akış aşağısında kolaylıkla bir hidrolik sıçrama oluşturulabilir. Bu, kanal atık kanalının tabanındaki ani bir düşüşle ucuz bir şekilde yapılabilir.

Tablo 7. Hızlı karıştırma için G ve t değerleri (20).

Temas süresi t (s)	Hız gradyanı G (s ⁻¹)
0.5-1.0	4000
10-20	1000
21-30	900
31-40	800
41-60	700

Operasyonel esnekliği oldukça sınırlı olmasına rağmen herhangi bir mekanik ekipman kullanılmaması ve ekonomik olması gibi avantajlara sahiptir. Tipik hız gradyanı, G ve temas süresi değerleri sırasıyla 800 s⁻¹ ve 2 s'dir.

4. Pnömatik karıştırıcılar. Pnömatik sistemler, gerekli türbülansı elde etmek için difüzörler, hava jetleri veya diğer enjeksiyon cihazları gibi çeşitli havalandırma cihazlarını kullanır. Hız gradyanı, hava akış hızı ayarlanarak kolayca kontrol edilebilir.

5. Statik karıştırıcılar. Statik hat içi karıştırıcılar, kimyasal madde besleme noktasından hemen sonra bir boruya monte edilir. Bu cihazlar, hareketli parçaların bulunmaması nedeniyle kompakttır. Boru içerisindeki kanatların sabit geometrik tasarımında oluşan hidrolik yük kaybı sonucunda gerekli türbülans ve hız gradyanını üretirler. Bu önemli yük kaybı, 0,5–1,0 hp/MGD'lik ekstra güç girişi gerektirir.

10.7.3. Flokülasyon

Parçacıkların topaklaşması çarpışma hızlarının bir fonksiyonudur. Topaklaşmanın işlevi, dengesizleştirilmiş parçacıklar arasındaki temas hızını optimize etmek, dolayısıyla çarpışma hızlarını arttırmak ve parçacıkların daha büyük ve daha yoğun topaklara bağlanmasını ve toplanmasını sağlamaktır. Böylece, topaklaştırma işlemi, koloidal parçacıkların bir araya gelmesine ve çöktürme veya filtreleme yoluyla ayrılmaya daha uygun olan daha büyük topaklara dönüşmesine olanak tanır. Yavaş karıştırma, mekanik veya hidrolik olarak sağlanabilir. Mekanik topaklaştırma cihazları çarklı topaklaştırıcılar, düz kanatlı türbinler ve eksenel akışlı pervaneler olabilir. Mikserleri taşıyan miller yatay veya dikey konumda yerleştirilebilir. Kanat milleri akış yönüne dik veya paralel olarak yerleştirilebilir. Kanatlar 1-4 rpm'de yavaşça döner. Hidrolik yollarla karıştırma en yaygın olarak yatay akışlı flokülatörlerde kullanılır. Akış yönünü değiştirmek için dikey saptırma plakaları kullanılır, böylece karıştırma için gerekli hız gradyanlarını oluşturmak için yeterli miktarda enerji (yük kaybı) dağıtılır. Aralarından seçim yapabileceğiniz iki akış modeli vardır: üst ve alt konfigürasyonlar ve sonun etrafında konfigürasyonlardır. Bölmeler tarafından oluşturulan kanallı akışa sahip bu tip topaklaştırıcı, minimum kısa devre ile ideal bir tıkaç akışlı reaktöre çok yakın davranır. Bu tanklar için tasarım yatay hızları 0,25 ila 0,50 m/s arasındadır. Hidrolik olarak karıştırılmış flokülatörlerin kullanılmasının bir avantajı, gelişmekte olan ülkelerdeki popülerliğini açıklayan mekanik ekipmanın bulunmamasıdır. Partiküllerin birbiriyle temas etmesi ve flokülasyon tankına çökmemesi için optimum karıştırmanın sağlanması gerekir. Minimum zaman ve hız gradyanının altında, uygun bir topaklanma meydana gelmez ve topak oluşumunun ötesinde t ve G'nin artırılması, topak parçacıklarını keserek bunların daha küçük topaklara bölünmesine neden olur. G için önerilen tasarım aralığı, 20–30 dakikalık bir temas süresi için 20–70 s⁻¹'dir. Uygun topak oluşumu G ve t'nin bir fonksiyonu olduğundan, etkili topaklanmayı tanımlamak için genellikle kullanılan parametre Gt çarpımıdır. Ortak Gt değerleri 2 × 10⁴ ila 2 × 10⁵ aralığındadır. Tablo 8, G ve Gt için önerilen değerleri göstermektedir.

Ayrıca, Amirtharajah ve O'Melia, G'yi temas süresine ek olarak koagülant konsantrasyonu C ile ilişkilendiren ampirik bir ilişki belirlemişlerdir:

$$G^{2.8}Ct = 4.4 \times 10^6 \quad (52)$$

Tablo 8. Flokülasyon için tipik G ve GT değerleri (20).

Tip	G (s ⁻¹)	Gt
Düşük bulanıklık, renk giderim koagülasyonu	20-70	60000-200000
Yüksek bulanıklık, katı giderim koagülasyonu	50-150	90000-180000
Yumuşatma, %10 katı	130-200	200000-250000
Yumuşatma, %30 katı		300000-400000

Flokülasyon havuzları genellikle kısa devreyi en aza indirmek ve azaltılmış enerji girdisi ve giderek artan hız gradyanlarına sahip bölgelerin birleştirilmesini kolaylaştırmak için birden fazla bölmeyle tasarlanır. Konik özellik, dönüş hızı (değişken hızlı sürücüler), kanat boyutu, kanat sayısı ve kanat çarklarının çapı değiştirilerek sağlanabilir. Bu tür tasarımın tipik bir örneği, sırasıyla 60, 40 ve 20 s⁻¹ G değerlerine sahip üç flokülasyon bölmesinin sağlanmasıdır. Flokülasyon tankları ve suyun özellikleri için tasarım verileri Tablo 9'da verilmektedir.

Tablo 9. Flokülasyon Tank Dizayn Verileri (20).

Parametre	Değer
Hız gradyanı, G	20-80 s ⁻¹
Alıkoanma süresi, t	20-30 dak
Gt değeri	20000-150000
Konfigürasyon	Dikdörtgen
Uzunluk genişlik oranı	4:1
Maksimum kademe hacmi	304 m ³
Derinlik	3.6 m
Yatay karıştırma	53 ile 28000 m ³ arasında
Dikey karıştırma	509 ile 707 m ³ arasında
Değişken hız motorları	%60 verim
Serbest bord ve karıştırma aparatı	Tank hacminin %20'sini gerektirir
Dikey karıştırıcılar	R _N max 10 ⁴ 'e sahip üç kanatlı pervane çarkı
Yatay pedal karıştırıcılar	Sekiz (iki kürekli dört kol)
Toplam pedal-bıçak alanı	Tank kesit alanının %20'sinden az
Kürek ucu hızı	Zayıf flok için 0,61 m/s'den az ve güçlü flok için 4 1,22 m/s

Pıhtılaşma ve Flokülasyon: Pıhtılaşma ve flokülasyon kelimeleri sıklıkla birbirinin yerine kullanılsa da iki farklı işlemi ifade eder. Pıhtılaşma, kolloidal parçacıkların ve çok ince katı süspansiyonların koşullar uygunsa bir araya gelmeye başlamaları için kolloidal dengenin bozulma süreci ifade eder. Flokülasyon, dengesizleştirilmiş parçacıkların atık sudan ayrılabilmesi için daha büyük agregalar halinde bir araya geldiği süreci ifade eder. Pıhtılaştırma mekanizmaları perikinetik ve ortokinetik olmak üzere ikiye ayrılır:

Perikinetik pıhtılaşırma: Bu tip flokülasyon, dengesizleştirilmiş küçük kolloidal parçacıklarla ilişkili Brownian hareketi tarafından ortaya çıkar. Brownian hareketi, parçacıkların kümeleşmenin meydana gelmesi için yeterince yakına taşınmasına katkıda bulunur. Brownian hareketten doğan bu yumaklaşmada zamanla tanecik sayısının karesi ile orantılı olduğu bilinmektedir.

$$-\frac{dn}{dt} = k_p x n^2 \quad (53)$$

Burada; n: birim hacimdeki tanecik sayısı; t: zaman ve k_p : perikinetik hız sabitidir.

Hız sabiti ise;

$$k_p = \alpha_p x \frac{4}{3} x \frac{\bar{k}T}{\mu} \quad (54)$$

şeklinde ifade edilir.

Burada; α_p : birleşme ile sonuçlanan çarpışmaların yüzdesi; k: Boltzman sabiti; T: mutlak sıcaklık (°K) ve μ : suyun dinamik viskozitesidir.

Bu iki denklem birleştirilirse;

$$-\frac{dn}{dt} = \alpha_p x \frac{\bar{k}T}{\mu} x n^2 \quad (55)$$

elde edilir. Bu denklem aynı özellikte ve aynı cins kolloidler için geçerlidir. Başlangıçtaki tanecik sayısı n_0 , t süre sonraki tanecik sayısı n olmak üzere en son yazılan denklem integre edilirse;

$$t = \frac{n_0 - n}{n n_0 k_p} \quad (56)$$

denklemini ile başlangıçtaki tanecik sayısı n_0 'ın n değerine düşmesi için gerekli süre hesaplanır.

Ortokinetik flokülasyon: Bu tip flokülasyon mekanizması, atık su içinde parçacık etkileşimini ilerletmek için hız gradyanlarının oluşumuna dayanır. Bu durumda hafif bir çalkalama parçacıkların kümeleşmesini ve dolayısıyla flokülasyonu sağlamış olur. Ortokinetik yumaklaşmada tanecik sayısındaki azalma hızı, hız gradyanı, tanecik çapı ve tanecik sayısına bağlı olarak değişmektedir.

$$-\frac{dn}{dt} = \frac{2}{3} x \alpha_0 x G x d^3 x n^2 \quad (57)$$

Burada; α_0 : birleşme sonuçlanan çarpışmaların yüzdesi; G: hız gradyanı; d tanecik çapı ve n: tanecik sayısıdır. Tanecikler küre şeklinde kabul edilir ve birim hacimdeki taneciklerin bütünü hacmi V ile gösterilirse;

$$V = \frac{\pi d^3}{6} \cdot n \quad (58)$$

$$-\frac{dn}{dt} = \frac{4 x \alpha_0}{\pi} x G x V x n \quad (59)$$

Bu denklem integre edilirse;

$$\ln\left(\frac{n_0}{n}\right) = \frac{4 \cdot \alpha_0 \cdot G \cdot V \cdot n}{\pi} \quad (60)$$

$$\ln R = \frac{4 \cdot \alpha_0 \cdot G \cdot V \cdot n}{\pi} \quad (61)$$

$$t = \frac{\pi \cdot \ln R}{4 \cdot \alpha_0 \cdot G \cdot V} \quad (62)$$

Ortokinetik flokülasyon oranı:

$$\ln \frac{N_p}{N_p^0} = -\frac{4}{\pi} \eta \cdot \Omega \cdot G_{ort} \cdot t \quad (63)$$

Burada; N_p : ayrı koloidal parçacıkların sayısı; N_p^0 : başlangıçta ayrı koloidal parçacıkların sayısı; η : parçacık çarpışma verimliliği; Ω : süspansiyonun birim hacmi başına koloidal parçacıkların hacmi; G_{ort} : ortalama hız gradyanı ve t : zamandır.

Ortalama hız gradyanı, G_{ort} :

$$G_{ort} = \sqrt{\frac{P_{ort}}{V\mu}} \quad (64)$$

Burada; P_{ort} : sistemdeki ortalama güç tüketimi (örneğin, bir pervane tarafından karıştırılan bir tank); V : süspansiyon hacmi ve μ : viskozitedir.

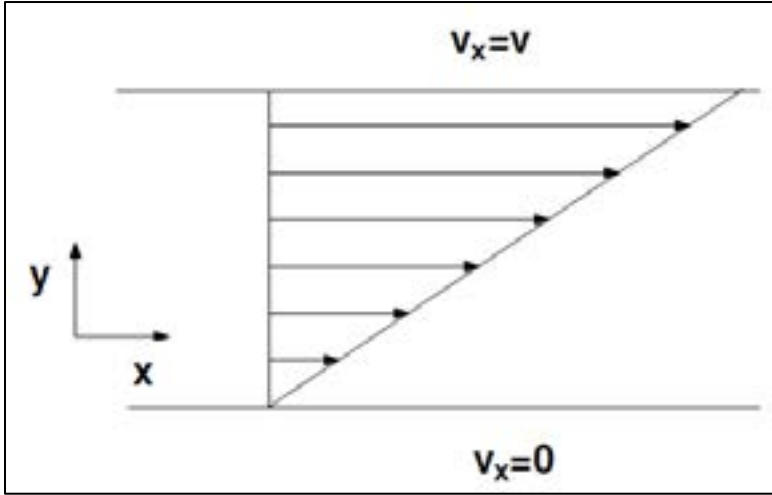
Pıhtılaşma ve Flokülasyon Ekipmanı için Tasarım Yaklaşımı: Pıhtılaşma, koagülantın kolloidleri dengesizleştirdiği hızlı reaksiyona bağlıdır. Pıhtılaşma, koagülantın atıksu boyunca hızlı bir şekilde dağılmasını gerektirir. Bu, çok yoğun çalkalama ve karıştırma yoluyla gerçekleştirilir. Flokülasyon, daha büyük flok parçacıkları oluşturmak için dengesizleştirilmiş kolloidlerin çarpışma sıklığına bağlıdır. Çarpışma sıklığı, çalkalama yoğunluğuna ve kayma hızına bağlıdır. Ancak, çalkalama yoğunluğu ve kayma hızının çok yüksek bir değeri, yeni oluşan floku parçalayabilir. Bu nedenle, flokülatörlerde orta düzeyde kayma hızları ve çalkalama yoğunlukları kullanılır.

Koagülasyon-Flokülasyon Temel İşlemi: Genellikle paralel iki tank kullanılır. Her tank tam bir döngüde çalışır (doldurma, koagülasyon, flokülasyon, çökeltme). Her adım seri olarak gerçekleştirilir ve zamana bağlıdır. Tank doldurulduktan sonra, atık su hızla karıştırılırken (genellikle 10 dakika) koagülant eklenir. Flokülasyon aşamasında çalkalama azaltılır ve çökeltme sırasında tamamen durdurulur.

Kesme Oranı (Hız Gradyanı) Hesabı

Farklı hızların bulunduğu herhangi bir hareketli akışkanda, hızın herhangi bir yönde başka bir yöndeki değişim oranına (örneğin, x yönündeki hızın y yönündeki değişim oranı) o yöndeki kesme oranı veya hız gradyanı denir (örneğin, dv_x/dy) ve G olarak tanımlanır:

$$G_{xy} = \frac{dv_x}{dy} \quad (65)$$



Şekil 7. Parçacık Hareketi (20).

Kesme oranı, t , viskozitenin bir sonucu olarak iki bitişik akışkan tabakası arasında iletilen birim alan başına kuvvettir. Hız gradyanı (veya hız gradyanı) dv_x/dy 'nin bir sonucu olarak y yönünde iletilen kesme oranı:

$$\tau_{xy} = -\mu \frac{dv_x}{dy} \quad (66)$$

Kesme hızı t , hız gradyanı G ve viskoz dağılım sonucu bir hacim V akışkanında dağılan güç P arasındaki ilişkinin şu şekilde ifade edilebileceği gösterilebilir:

$$-\tau G = \mu G^2 = \frac{P}{V} = \varepsilon \quad (67)$$

Burada; ε birim akışkan hacmi başına güç kaybıdır.

Hız Gradyanı ve Güç Kaybı İlişkisi:

$$G = \sqrt{\frac{P}{\mu V}} \quad (68)$$

Yerel güç dağılımından yerel hız eğimini belirlemek için Eşitlik 68 kullanılabilir. Bu genellikle çok zor olduğundan, pratikte ortalama hız eğimi, G_{ort} , ortalama güç dağılımından, P_{ort} belirlenir:

$$G_{ort} = \sqrt{\frac{P_{ort}}{\mu V}} \quad (69)$$

Güç Tüketimi Hesaplamalarında Kullanılan Boyutsal Olmayan Gruplar:

Güç Sayısı $P_0 = Ne = \frac{P}{\rho N^3 D^5}$

Pervane Reynolds Sayısı $Re = \frac{\rho N D^2}{\mu}$

Froude Sayısı $Fr = \frac{N^2 D}{g}$

Geometrik Oranlar $\frac{T}{D}; \frac{H}{D}; \frac{C}{D}; \frac{W}{T}$

Pervanelerin Tükettiği Güç:

Genel olarak, P_0 şu şekilde ifade edilebilir:

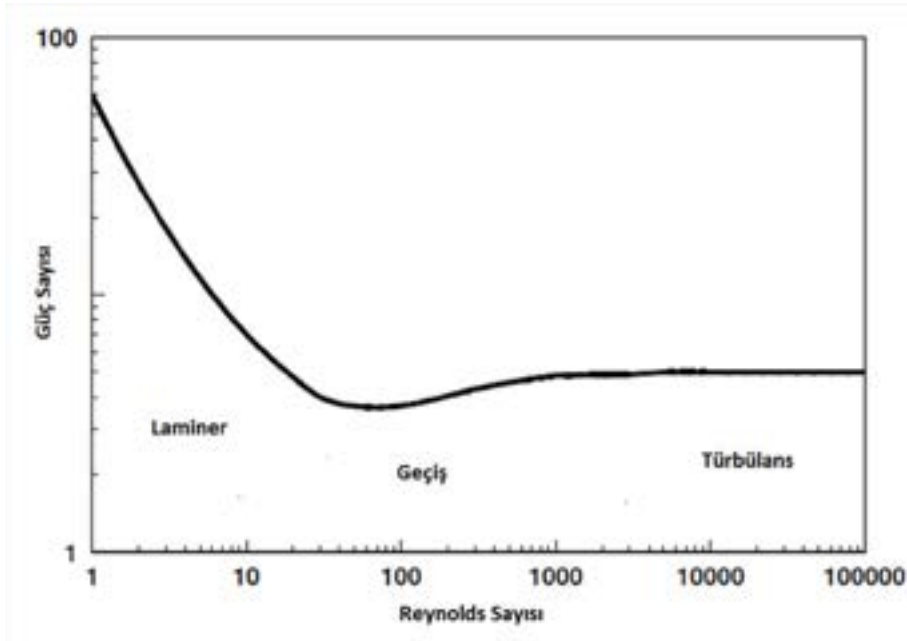
$$P_0 = Ne = \frac{P}{\rho N^3 D^5} = f\left(\frac{\rho N D^2}{\mu}, \frac{N^2 D}{g}, \frac{T}{D}, \frac{H}{D}, \frac{C}{D}, \frac{W}{T}, \text{pervane tipi}\right) \quad (70)$$

Şaşırtmalı kaplar için Fr önemsizdir ve:

$$P_0 = Ne = \frac{P}{\rho N^3 D^5} = f\left(\frac{\rho N D^2}{\mu}, \frac{T}{D}, \frac{H}{D}, \frac{C}{D}, \frac{W}{T}; \text{pervane tipi}\right) \quad (71)$$

Geometrik olarak benzer bölmeli kaplar için:

$$P_0 = Ne = \frac{P}{\rho N^3 D^5} = f\left(\frac{\rho N D^2}{\mu}\right) = f(Re, \text{pervane tipi}) \quad (72)$$



Şekil 8. Pervaneler için güç sayısı eğrisi (20).

Laminer Rejim: $P_0 = Ne \propto \frac{1}{Re}$ (73)

Geçiş Rejimi: $P_0 = Ne = f(Re)$ (74)

Türbülanslı Rejim: $P_0 = Ne = \text{Sabit}$ (75)

Tablo 10. Farklı Pervaneler için Türbülanslı Güç Sayısı (20).

Pervane Tipi	P _o veya Ne
Düz Kanatlı Türbin (24 Kanat-Bıçak)	9,8
Düz Kanatlı Türbin (12 Kanat)	8,5
Geçit-Gate	5,5
Disk Türbin (Rushton Tipi)	5,0
Düz Kanatlı Türbin (6 Kanat)	4,0
45° Eğimli Kanatlı Türbin	1,3
Prochem	1,0
Cam Kaplı Pervane (Pfaudler Tipi)	0,75
MIG Pervane	0,65
Lightnin A310	0,45
Pervane	0,35

Genel olarak, tankın şekli pervane tarafından tüketilen güç üzerinde bir etkiye sahip olabilir; ancak, tipik olarak bu etki bir miktar sınırlıdır. Bölmeli silindirik bir tanktaki (dairesele bir kesite sahip) bir pervane tarafından tüketilen güç, tipik olarak kare kesitli bir tankta tüketilen güce çok benzerdir.

Tek bir karıştırıcı tarafından dağıtılan güç şu denklemden elde edilebilir:

$$P = \frac{1}{8} \rho C_D b \left[\frac{2\pi}{60} N(1 - k) \right]^3 (r_o^4 - r_i^4) \quad (76)$$

Burada; N: çalkalama hızı (rpm); düz kanatlar için $C_D \cong 1.8$; $k = 0.25$ (deflektörsüz tanklar için); 0-0.15 (deflektörlü tanklar için) ve çevresel hız aralığıdır $2\pi N/60 = 0.09-0.9$ (m/s).

Bir tankın tabanından püskürtülen tek bir gaz kabarcığı üste yükseldiğinde, gazdan sıvıya salınan gaz genleşme enerjisi, W, şu şekilde elde edilebilir:

$$W = \int_{V_i}^{V_o} p dV \quad (77)$$

Burada; p: gaz kabarcığındaki basınç ve V: kabarcık hacmidir.

İdeal gaz yasasından şu şekildedir:

$$pV = p_o V_o = p_i V_i = nRT \quad (78)$$

$$W = \int_{V_i}^{V_o} p dV = - \int_{p_i}^{p_o} (p_o V_o) \frac{dp}{p} = (p_o V_o) \ln \frac{p_i}{p_o} \quad (79)$$

Tankta t süresi boyunca püskürtülen m kabarcık için (gaz akış hızı $Q_o = m V_o/t$ olduğundan):

$$P = \frac{mW}{t} = p_o \frac{mV_o}{t} \ln \frac{p_i}{p_o} = p_o Q_o \ln \frac{p_i}{p_o} = p_o Q_o \ln \left(1 + \frac{\Delta p}{p_o} \right) \quad (80)$$

Bir sıvı sütununun ürettiği basınç:

$$p = \rho_L gh \quad (81)$$

Burada; h sıvı sütununun yüksekliği ve ρ_L sıvının yoğunluğudur. 1 atm = 101.325 Pascal olduğundan 1 atm'lik hidrostatik basınç üreten bir su sütununun yüksekliği:

$$h = \frac{101.325 \text{ Pa}}{1000 \text{ kg/m}^3 9.81 \text{ m/s}^2} = 10.3 \text{ m} \quad (82)$$

Bu nedenle, sıvı seviyesinin h mesafesinden (atmosferik basınca, p_o) püskürtülen bir gaz tarafından dağıtılan güç:

$$P = p_o Q_o \ln \left(1 + \frac{\Delta p}{p_o} \right) = p_o Q_o \ln \left(1 + \frac{h(\text{in m})}{10.3} \right) = p_o Q_o \ln \left(1 + \frac{h(\text{in ft})}{33.8} \right) \quad (83)$$

Su hidrolik sıçramalardan aktığında da güç dağıtılabilir. Genel olarak, bu şekilde dağıtılan güç şu şekilde elde edilebilir:

$$P = \rho Q h_L \quad (84)$$

Burada; ρ sıvı yoğunluğu; g yerçekimi ivmesi ve h_L cihazdaki basınç kaybıdır.

Tablo 11. Hızlı karışım havuzlarında pıhtılaşma sırasında önerilen hız gradyanları ve süreleri (20).

t (s)	20	30	40	>40
G (1/s)	1000	900	790	700
G.t	20.000	27.000	31.600	28.000

Koagülant olarak kullanılan alüminyum; G, t ve konsantrasyonu C (mg/L cinsinden) ile ilgili aşağıdaki ampirik denklem, hızlı karıştırma cihazları için de kullanılabilir:

$$G \cdot t \cdot C^{1.46} = 5.9 \times 10^6 \quad (85)$$

Flokülasyon sırasında ortalama hız gradyanı genellikle hızlı karıştırma cihazlarındakinden çok daha düşüktür ve G değerleri $5-100 \text{ s}^{-1}$ aralığındadır (daha yaygın olarak $10-60 \text{ s}^{-1}$ aralığındadır). Alıkonma süreleri 15 ila 45 dakika arasındadır. G.t değerleri genellikle 10^4-10^5 aralığındadır.

Tablo 12. Flokülatör Tasarım Kılavuzları

Flokülatör tipi	Temel dizayn kriterleri
Dikey şaft	G_{ort} , 100 s ⁻¹ 'e kadar maksimum uç hızı 2 m/s, birim başına yaklaşık 5mx5m ila 10mx10m havza yüzey alanı, pervane ünitesi için aşağı doğru akış deseni tercih edilir, türbin üniteleri için stator deflektörleri sağlanmalıdır.
Yatay şaftlı kanat	G_{ort} , 50 s ⁻¹ 'e kadar maksimum uç hızı 1 m/s, konik karıştırma için ayarlanmış kanat sayısı, kanat alanı tank bölüm alanının %20'sini geçmemelidir.
Deflektörlü kanal	Deflektörler ayarlanarak konik karıştırma, yaklaşık 0,75 m/s maksimum akış hızı, tank boyunca toplam basınç kaybı sınırlı olduğunda uçtan uca deflektör kullanılır.
Dağınık hava ve su jetleri	$G_{ort} = 95-20$ s ⁻¹ veya $G_{ort} \cdot t = 10^5-10^6$, yardımcı karıştırma için kullanılabilir tesis aşırı yüklemeye yapılır.

Tablo 13. Flokülatör Türleri Avantajları ve Dezavantajları (8, 20).

Flokülatör tipi	Avantaj ve Dezavantajları
Dikey şaft	Kolay bakım sağlanır Yüksek enerji girişi için uygundur. Doğrudan filtrasyon ve geleneksel arıtma için uygundur. Büyük bir tesis için birçok ünite gereklidir. Değişken hızlı redüktörler ve destek levhaları için yüksek sermaye maliyeti gereklidir.
Yatay şaft Kürek	Genellikle büyük boyutlu bir flok üretir. Basit karıştırma ünitesi olup geleneksel arıtma için uygundur. Hassas kurulum ve bakıma ihtiyaç vardır. Enerji girişini artırmak zordur. Sızıntı ve şaft hizalamasıyla ilgili sorunlar söz konusudur.
Bölmeli şaşırtmalı kanal	Tesis akış hızı makul ölçüde sabitse iyi performans gösterir. Az bakım gerektirir. Karıştırma yoğunluğu için esneklik eksikliği ile üst ve alt bölme için yüksek basınç kaybı ortaya çıkabilir.
Dağıtılmış hava ve su jetleri	Basit kurulum ve daha az sermaye maliyeti ile tercih edilmektedir. Sınırlı miktarda operasyonel veri mevcuttur. Hava difüzör flokülatörleri için yüksek operasyonel maliyet dezavantajıdır.

Tablo 14. Endüstriyel Atıksular İçin Koagülasyon-Flokülasyon Proseslerine Örnekler (20).

Atıksu kaynağı	Kirlilik	Koagülant tipi	Doz (mg/L)
Petrol rafinerisi	Yağ	Alüm	25-75
Petrol rafinerisi	Köpük	Poliamin	1-3
Çelik fabrikası	Yağ	Anyonik	1.5-2
Çelik fabrikası	AKM	Anyonik	0.3
Çelik fabrikası	AKM	Zayıf katyonik	2-5

Tablo 15. Kirleticileri Gidermek İçin Koagülasyon Proseslerinin Verimliliği

Arıtım	Fosfor giderimi (%)		Askıda katı madde giderimi (%)		BOİ giderimi (%)	
	yok	var	yok	var	yok	var
Birincil arıtım	5-10	70-90	40-70	60-75	25-40	40-50
İkincil arıtım						
Damlatmalı filtre	10-20	80-95	70-92	85-95	95-95	85-95
Aktif çamur	10-20	80-95	85-95	85-95	85-95	85-95

10.8. Koagülasyon ve Flokülasyon Tasarım Örnekleri**Örnek 1.**

Hızlı karıştırma tankı 100.000 m³/gün atıksuyu arıtmak için tasarlanmıştır. Bekleme süresi 30 saniye ve su çalışma sıcaklığı 15°C ise gerekli tank hacmi ve karıştırma gücünü bulunuz.

Tablo 1. Suyun Özellikleri (SI)

Sıcaklık (°F)	Spesifik ağırlık γ (lb/ft ³)	Kütle yoğunluğu ρ (lb s ² /ft ⁴)	Mutlak viskozite μ (x 10 ⁻⁵ lb.s/ft ²)	Kinematik viskozite ν (x 10 ⁻⁵ ft ² /s)
32	62.42	1.940	3.746	1.931
40	62.43	1.938	3.229	1.664
50	62.41	1.936	2.735	1.410
60	62.37	1.934	2.359	1.217
70	62.30	1.931	2.050	1.059
80	62.22	1.927	1.799	0.930
90	62.11	1.923	1.595	0.826
100	62.00	1.918	1.424	0.739
110	61.86	1.913	1.284	0.667
120	61.71	1.908	1.168	0.609
130	61.55	1.902	1.069	0.558
140	61.38	1.896	0.981	0.514
150	61.20	1.890	0.905	0.476

Çözüm:

Tankın hacmi:

$$V = Qt = \frac{100000(30)}{60 \times 60 \times 24} = 34.7 \text{ m}^3$$

Güç P:

$$G = \sqrt{P/\mu V} \text{ veya } P = \mu VG^2$$

Tablo 1'den μ 'nin 15°C'deki değeri $1,139 \times 10^{-3} \text{ kg/m} \cdot \text{s}$ 'dir. $t = 30 \text{ s}$ için G'nin değeri 900 s^{-1} 'dir.

$$P = \mu VG^2 = (1.139 \times 10^{-3})(34.7)(900)^2 = 32.014 \text{ N m/s} = 32.014 \text{ W} = 32 \text{ kW}$$

$$1 \text{ hp} = 745.7 \text{ W}; P = 32.014/745.7 = 43 \text{ hp}$$

Örnek 2.

Bir flokülasyon tankı 24 m uzunluğunda, 4,5 m genişliğinde ve 3,6 m çalışma suyu derinliğine sahiptir. Yavaş karıştırma için net giriş gücü 0,50 kW'tır. Bu tank, 25.000 m³/gün atıksuyun arıtılması için yeterli midir? Su sıcaklığının 10°C olduğunu varsayalım.

Çözüm:

G, t ve Gt tasarım parametrelerini kontrol edin. Flokülasyon tankı tasarımı için G, t ve Gt için önerilen aralıklar:

G: 20–80 sn⁻¹; t: 20–30 dak; Gt: 20.000–150.000

Hız gradyanı şu şekilde verilir:

$$G = \sqrt{P/\mu V}$$

μ 'nin 10°C'deki değeri $1,307 \times 10^{-3} \text{ kg/m} \cdot \text{s}$ 'dir.

Tank hacmi,

$$V = 24 \times 4.5 \times 3.6 = 389 \text{ m}^3$$

$$G = \sqrt{0.5 \times 1000 / (1.307 \times 10^{-3})(389)} = 31 \text{ s}^{-1} \text{ yeterlidir}$$

$$t = V/Q = 389 \times 24 \times 60 / 25000 = 23 \text{ dak yeterli}$$

$$Gt = 31 \times 23 \times 60 = 42,8000 \text{ yeterli}$$

G, t ve Gt değerleri önerilen sınırlar içerisinde olduğundan flokülasyon havuzunun günlük 25.000 m³ suyun arıtılması için yeterli olduğu belirlenmiştir.

Örnek 4.

Bir su arıtma tesisinde 30.000 m³/gün debide atıksu arıtılmak istenmektedir. Hızlı karıştırma ve flokülasyon tanklarındaki bekletme süreleri sırasıyla 40 saniye ve 30 dakikadır. Su sıcaklığı 20°C'dir. En uygun hız, hızlı karıştırma için 800 s⁻¹, yavaş karıştırma için ise 40 s⁻¹ olduğunu varsayalım.

1. Hızlı karıştırma tankının boyutunu,

2. Hızlı karıştırma için güç gereksinimini,
3. Flokülasyon tankının boyutunu ve
4. Yavaş karıştırma için güç gereksinimini bulunuz.

Çözüm:

1. Hızlı karıştırma tankının boyutu:

$$V = Qt = (30000/24 \times 60 \times 60)(40) = 13.9 \text{ m}^3$$

2. Hızlı karıştırma için güç gereksinimi: 20°C 'deki μ değeri $1,002 \times 10^{-3} \text{ kg/m}\cdot\text{s}$ 'dir.

$$G = \sqrt{P/\mu V} \text{ veya } P = \mu VG^2 = (1.002 \times 10^{-3})(13.9)(800)^2 = 8.914 \text{ W} \\ = 8.9/0.746 = 12 \text{ hp}$$

Flokülasyon tankı boyutu:

$$V = Qt = (30000/24 \times 60)(30) = 625 \text{ m}^3$$

Yavaş karıştırma için güç gereksinimi: Güç, P, şu şekilde verilir:

$$G = \sqrt{P/\mu V} \text{ veya } P = \mu VG^2 = (1.002 \times 10^{-3})(625)(40)^2 = 1.002 \text{ W} = 1.0 \text{ kW} = 1.34 \text{ hp}$$

Örnek 5.

50.000 m³/gün suyu arıtacak şekilde tasarlanan flokülasyon havuzu 21 m uzunluğunda, 15 m genişliğinde ve 3,60 m derinliğindedir. Çark üniteleri 4 rpm'de dönen dört yatay milden oluşur. Şaftlar, havzanın orta derinliğinde akış yönüne dik olarak yerleştirilmiştir. Her bir şaft, 3 m çapında dört adet çark ile donatılmıştır ve her bir çark, 3,30 m uzunluğunda ve 150 mm genişliğinde dört adet bıçağa sahiptir ve çarkın her iki tarafında iki kanat bulunur. Bıçaklar birbirinden 300 mm uzaktadır. Su hızının kanatların hızının %30'u olduğunu ve su sıcaklığının 10°C olduğunu varsayalım.

Uygulanan güç, hız gradyanı, alıkonma süresi ve Gt değerini bulunuz.

Çözüm:

Güç P, Denklem ile verilmektedir:

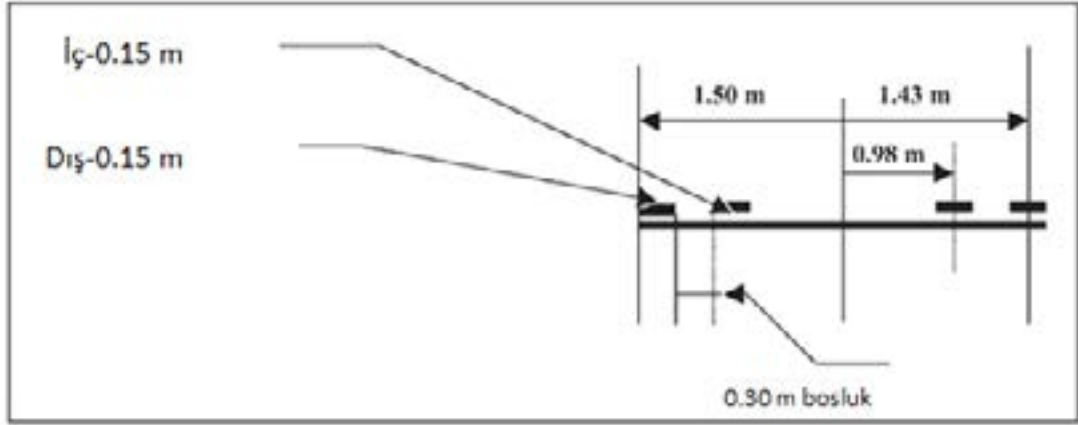
$$P = C_D A \rho v_r^3 / 2; C_D = 0.008R + 1.3 = 0.008(3.30/0.15) + 1.3 = 1.5$$

10°C 'de $\rho = 999.7 \text{ kg/m}^3$

$$P = C_D A \rho v_r^3 / 2$$

$$C_D = 0.008R + 1.3 = 0.008(3.30/0.15) + 1.3 = 1.5$$

$$A = \text{dış kanatların alanı} = \text{iç kanatların alanı} = 0,15 \times 3,30 \text{ kanatlar} \times 4 \text{ şaft} \times 4 \text{ kanatlar} = 15,8 \text{ m}^2$$



Şekil 1. Örnek 7 için bıçakların yerleşimi

$$V_r = 0.70 (2\pi r n)$$

$$v_{r1} = 0.70 (2 \times 3.14 \times 1.43 \times 4/60) = 0.42 \text{ m/s}$$

$$P = C_D A \rho v_r^3 / 2 = (1.5)(15.8)(999.7) (v_{r1}^3 + v_{r2}^3) / 2 = 11.850(0.42^3 + 0.29^3) = 1200 \text{ W}$$

$$= 1.20 \text{ kW} = 1.20 / 0.746 = 1.60 \text{ hp}$$

1. Hız gradyanı G:

$$G = \sqrt{P / \mu V}$$

μ 'nin 10°C'deki değeri $1,307 \times 10^{-3} \text{ kg/m} \cdot \text{s}$ 'dir.

$$V = 21 \times 15 \times 3.6 = 1.139 \text{ m}^3$$

$$G = \sqrt{1200 / 1.307 \times 10^{-3} \times 1.139} = 28 \text{ s}^{-1}$$

$$\text{Alıkonma süresi; } V/Q = 1.139 \times 24 \times 60 / 50000 = 33 \text{ dak}$$

$$Gt = (G)(\text{Alıkonma süresi s}) = (28)(33 \times 60) = 55,000$$

Örnek 6. 100.000 m³/gün kapasiteli bir su arıtma tesisi için hidrolik karışımli flokülasyon havuzu tasarlanacaktır. Topaklayıcı, kıvrımlı bir bölmeli havuzda olacaktır. Su sıcaklığının 10°C, alıkonma süresinin 30 dakika olduğunu ve hız eğiminin 40 s⁻¹ olduğunu varsayalım.

Kanallı havuzda gerekli yük kaybını, gerekli kanal sayısı ile havza boyutlarını bulunuz.

Çözüm:

Yük kaybı h_f hesabı:

$$G = \sqrt{\gamma h_f / \mu t}; G^2 = \gamma h_f / \mu t$$

μ 'nin 10°C'deki değeri $1,307 \times 10^{-3} \text{ kg/m} \cdot \text{s}$ 'dir. 10°C'deki γ değeri 9,804 kN/m³'tür:

$$h_f = G^2 \mu t / \gamma = (40)^2 (1.307 \times 10^{-3}) (30 \times 60) / 9.804 \times 1000 = 0.38 \text{ m}$$

Yük kaybı;

$$h_f = nKv^2/2g$$

K değerinin 2 olduğu varsayılırsa (bükülmenin geometrisine bağlı olarak genel değerler 2,0 ile 4 arasındadır)

$$h_f = n(2)v^2/2g = n v^2/g \rightarrow n = h_f g/v^2$$

Hız=0.45 m/s için (genel 0.25 ve 0.50 m/s arasında dizayn verileri)

$$n = 0.38 \times 9.8 / (0.45)^2 = 18; \text{kanal sayısı} = \text{bend sayısı} + 1 = 18 + 1 = 19$$

Temel boyutlandırma:

$$\text{Gerekli uzunluk} = vt = 0.45 \times 30 \times 60 = 810 \text{ m}; \text{Her kanal için uzunluk} = 810 / 19 = 43 \text{ m} \\ = \text{havuz genişliği}$$

$$\text{Kanalın enine kesit alanı} = Q/v = 100,000 / 0.45 \times 24 \times 60 \times 60 = 2.57 \text{ m}^2$$

$$\text{Kanal genişliği} = 2.57 / 3.6 = 0.71 \text{ m} = 700 \text{ mm}; \text{Havuz uzunluğu} = 19 \times 0.70 + 18 \times 0.100 \\ = 15.1 \text{ m} \cong 15 \text{ m}$$

Referanslar

1. Ardalı, Y. (2020). *Koagülasyon-Flokülasyon*.
<https://www.scribd.com/presentation/520793749/Koagulasyon-Flokulasyon-Hafta-7>
2. Ardalı, Y. (2022). *ARGE Projesi: Sızıntı sularından alkalinite ve azot giderimi*. OMÜ Teknopark.
3. American Water Works Association Research Foundation. (1991). *Mixing in coagulation and flocculation*. AWWARF.
4. Bratby, J. (2016). *Coagulation and flocculation in water and wastewater treatment* (3rd ed.). IWA Publishing. <https://doi.org/10.2166/9781780407500>
5. Çevre ve Orman Bakanlığı & Süleyman Demirel Üniversitesi. (2009). *Çevre görevlisi eğitimi ders notları: Su ve atıksu arıtımında ileri arıtma teknolojileri – Arıtılmış atıksuların geri kullanımı*. Ankara.
6. Corbitt, R. A. (1990). *Standard handbook of environmental engineering* (pp. 6.92, 9.25). McGraw-Hill.
7. Droste, R. L. (1997). *Theory and practice of water and wastewater treatment* (pp. 384–415). John Wiley & Sons.
8. Eckenfelder, W. W. Jr. (1989). *Industrial water pollution control* (pp. 84–110). McGraw-Hill.
9. Fedorov, K., Cako, E., Dinesh, K., Soltani, C. R. D., Wang, Z., Khan, J. A., & Boczkaj, G. (2022). Cavitation-based process for water and wastewater treatment. In *The handbook of environmental chemistry*. Springer. https://doi.org/10.1007/698_2022_866
10. Forstner, U., Murphy, R. J., & Rulkens, W. H. (Eds.). (1997). *Environmental engineering: Biological and chemical treatment*. Springer-Verlag.
11. Ghernaout, D., Naceur, M. W., & Ghernaout, B. (2011). A review of electrocoagulation as a promising coagulation process. *Desalination and Water Treatment*, 28, 287–320. <https://doi.org/10.5004/dwt.2011.1493>
12. Huang, J. C., & Shang, C. (2007). Air stripping. In L. K. Wang, Y.-T. Hung, & N. K. Shamas (Eds.), *Handbook of environmental engineering: Volume 4: Advanced physicochemical treatment processes* (pp. xxx–xxx). Humana Press.
13. Ibrahim, S., Jasnin, S. N., Wong, S. D., & Baker, I. F. (2012). Zwietering's equation for the suspension of porous particles. *International Journal of Chemical Engineering*, 2012, Article ID 749760. <https://doi.org/10.1155/2012/749760>
14. Prakash, N. B., Jayakaran, P., & Sockan, V. (2014). Waste water treatment by coagulation and flocculation. *International Journal of Engineering Science and Innovative Technology (IJESIT)*, 3(2), 2319–5967.
15. Kan, C. H., Huang, C. P., & Pan, J. R. (2002). Time requirement for rapid-mixing in coagulation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 203(1), 1–9.
16. Wang, L. K., Hung, Y.-T., & Shamas, N. K. (Eds.). (2005). *Physicochemical treatment processes* (Vol. 3). Humana Press. <https://doi.org/10.1007/b136522>
17. Mhaisalkar, V. A., Paramasivam, R., & Bhole, A. G. (1991). Optimizing physical parameters of rapid mix design. *Water Research*, 25(1), 43–52.
18. Orman ve Su İşleri Bakanlığı Su Yönetimi Genel Müdürlüğü & Yıldız Teknik Üniversitesi. (2013). *Su arıtma tesislerinin tasarım ve işletme esasları*. Ankara.
19. Reynolds, T. D., & Richards, P. A. (1982). *Unit operations and processes in environmental engineering* (2nd ed.). PWS Publishing Company.

20. Sibiya, N. P., Rathilal, S., & Tetteh, E. K. (2021). Coagulation treatment of wastewater: Chemical kinetics and natural coagulant evaluation. *Molecules*, 26(3), 698. <https://doi.org/10.3390/molecules26030698>
21. Sperling, M. (Ed.). (2017). *Wastewater characteristics, treatment and disposal* (Vol. 1). IWA Publishing.
22. Stumm, W., Huper, H., & Champlin, R. L. (1967). *Environ. Sci. Technol.*, 1, 221–138.
23. Shammass, N. K. (t.y.). Coagulation and flocculation. In Wang, L. K., Hung, Y.-T., & Shammass, N. K. (Eds.), *Handbook of environmental engineering* (Vol. 4). Humana Press.
24. Sukmana, H., Bellahsen, N., Pantoja, F., & Hodur, C. (2021). Adsorption and coagulation in wastewater treatment. *Progress in Agricultural Engineering Sciences*, 17(1). <https://doi.org/10.1556/446.2021.00029>
25. U.S. Environmental Protection Agency. (1999). *Enhanced coagulation and enhanced precipitative softening guidance manual* (EPA/815/R-99/012). National Service Center for Environmental Publications.
26. Wang, L. K. (1973). *Feasibility study of treating field military wastewater by a process system including powdered carbon adsorption, polymer coagulation, and diatomite filtration* (Report No. ADA077198). U.S. Defense Technical Information Center.

11. YÜZDÜRME (FLOTASYON)

Yüzdürme (flotasyon), çevre mühendisliğinde atıksu arıtımında yaygın kullanılan bir fizikokimyasal temel işlemdir. Bu yöntem, sıvı içinde askıda bulunan genellikle hafif katı parçacıkların, yağların, greslerin veya diğer hidrofilik maddelerin sudan ayrılmasını sağlamak amacıyla uygulanır. Temel prensibi, parçacıkların çöktürmenin tersine su yüzeyine taşınarak sudan ayrılmasını sağlamaktır (2).

Çözünmüş hava kabarcıkları kullanılarak suyunun arıtılması için, işlem, hava kabarcıklarının üretilmesi için kullanılan tekniklere uygun olarak çözünmüş hava yüzdürmesi olarak adlandırılır veya kirleticilerin ayrılması için kullanılan temel işlemlere uygun olarak "köpüklenmeyen yüzdürme" olarak adlandırılır. Katı/sıvı ayrımı için çözünmüş hava kullanan bir temel işleminin, ince gaz kabarcıkları oluşturma tekniğine göre "çözünmüş hava yüzdürmesi" veya kirleticileri ayırma tekniğine göre "köpüksüz yüzdürme" olabileceği dikkate alınmalıdır. Benzer şekilde, çözünen madde/sıvı ayrımı için dağınmış hava kullanan bir temel işlemi, "dağılmış hava yüzdürmesi" ve "köpük yüzdürmesi" olabilir. Çözünmüş gaz yüzdürme işleminde kullanılan diğer gazlar arasında azot, karbondioksit ve ozon bulunur. Bu nedenle azot kabarcıkları kullanıldığında "çözünmüş azot yüzdürmesi" işlemi, karbondioksit kabarcıkları kullanıldığında "çözünmüş karbondioksit yüzdürmesi" işlemi veya hem hava hem de ozon kabarcıkları kullanıldığında "çözünmüş hava-ozon yüzdürmesi" işlemi gerçekleştirilebilir.

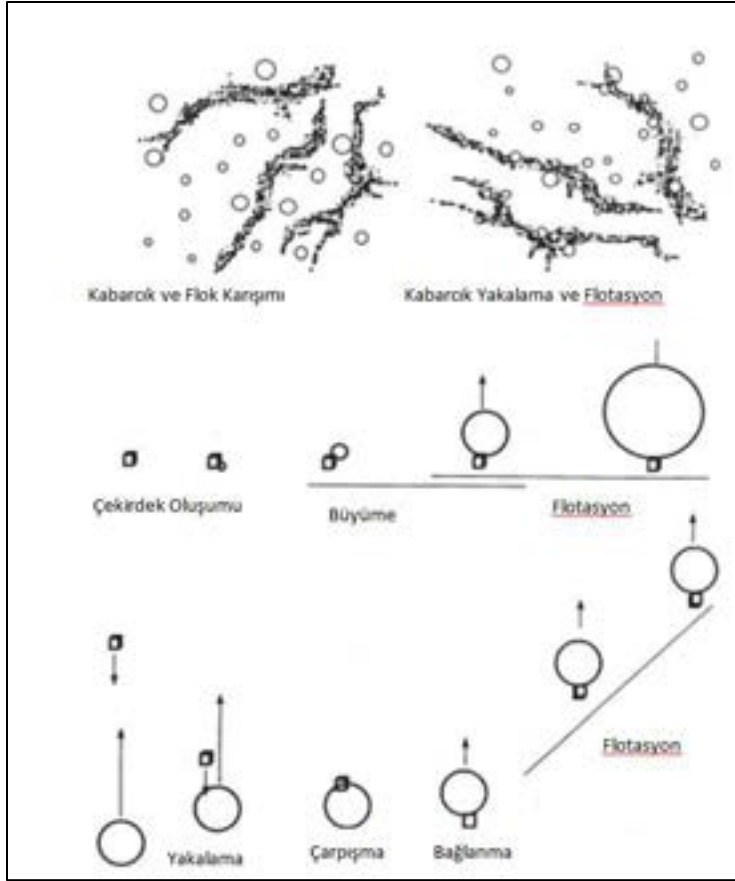
Genel olarak gres, hafif katılar, kum, kolloid maddeler ve çözünmüş maddelerin tümü tek bir adsorplanan kabarcık ayırma ünitesinde giderilebilir. Ayırma ünitesi genellikle yüksek taşma oranlarına ve kısa bekletme sürelerine sahiptir; bu da daha küçük tank boyutları anlamına gelir, bu da daha az alan gereksinimi ve inşaat maliyetlerinde ekonomik tasarruf sağlayacaktır. Kısa alıkonma süreleri ve arıtılmış atık sudaki çözünmüş oksijenin varlığı nedeniyle koku problemi en aza indirilir (yani oksijen içeren çözünmüş hava, kabarcık ayırma işleminde en yaygın olarak kullanılan gazdır). Çoğu durumda, geri kazanılan malzemeler yakıt kaynağı olarak yeniden kullanılabilir. Tam koku kontrolü için, üst kısımda sızdırmaz bir kapakla bir yüzdürme ünitesi kapatılabilir.

11.1. Yüzdürme Teorisi

Katı/sıvı ayırmaya yönelik bir yüzdürme sisteminde, askıdaki katıların kaldırma kuvvetini arttırmak için gaz kabarcıklarının kullanılabileceği en az iki yöntem vardır (Şekil 1):

- (a) Kabarcıkların parçacık yapısında yakalanması ve
- (b) Kabarcıkların parçacık yüzeyine yapışmasıdır.

İlk durumda, gaz kabarcıkları yüzeye doğru yükseldikçe, giriş bölmesindeki kontrollü türbülans, katılar arasında temas neden olur. Malzemelerin doğal topak oluşturuç özellikleri veya eklenen kimyasal maddeler ile oluşan topak, diğer katılarla daha fazla temas ettiğinden boyut olarak artar. Sonuçta yükselen gaz kabarcıklarının içinden veya çevresinden geçmesine izin vermeyecek bir yapı oluşur. Daha fazla gaz kabarcığı yakalandıkça (ve flok büyüdükçe) flokun kaldırma kuvveti sürekli olarak artar ve sonuçta floklar yüzeye doğru yüzer. Katı/sıvı ayrımı için katıların yüzeyine gaz kabarcıklarının yapışması, iki faz arasındaki ara yüzeyde mevcut olan moleköl içi kuvvetlerden kaynaklanan ara yüzey geriliminin sonucudur. Bir noktada, asılı parçacıkların ve yapışan gaz kabarcıklarının kaldırma kuvveti, parçacıkların yüzdürülmesi için yeterlidir. Bir köpükendirme sisteminde veya çözünen madde/sıvı ayrımına yönelik bir ayırma sisteminde, gaz kabarcıkları, gaz/sıvı ara yüzlerini sağlamak için kullanılır. Ayrılacak çözünen madde yüzey aktif çözünmüş madde veya kolloid madde olabilir.



Şekil 1. Kabarcık ve Flokların Karışması, Yakalama ve Yüzdürme (14).

Yüzdürme temel işlem aşamaları aşağıdaki verilmiştir:

1. Hava Kabarcıklarının Oluşumu:

- Sisteme hava verilir ve bu hava küçük kabarcıklar halinde suyun içine yayılır.
- Genellikle mikro veya nano boyutlarda kabarcıklar oluşturulur.

2. Partikül-Yüzey Etkileşimi:

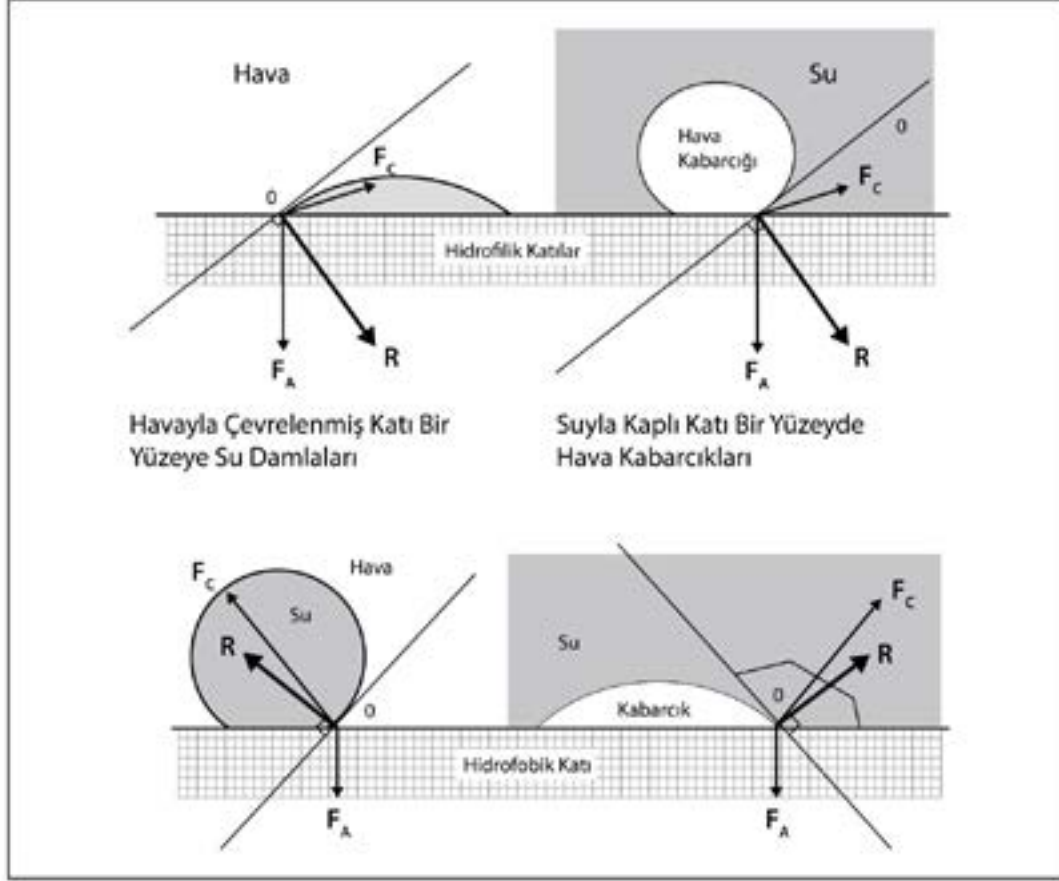
- Atıksuda bulunan parçacıklar kabarcıklara yapışır.
- Bu işlem sırasında genellikle kimyasal yardımcıları (flokülant/koagülant) kullanılır. Bu kimyasallar, parçacıkların bir araya gelerek kabarcıklara daha iyi bağlanmasını sağlar.

3. Partiküllerin Yüzeğe Taşınması: Kabarcıklara tutunan parçacıklar, yoğunluk farkı nedeniyle su yüzeyine doğru hareket eder.

4. Yüzeyden Ayrılma: Su yüzeyinde bir köpük tabakası oluşur. Bu tabaka, yüzeyde toplanarak mekanik yöntemlerle sudan ayrılır.

Hem hidrofilik hem de hidrofobik gruplar içeren yüzey aktif bir madde, sıvı yüzeyindeki yüzey gerilimini azaltır ve kendisini iki ara yüz (su-hava ara yüzü veya su-katı ara yüzü gibi) arasında yönlendirir. Yüzey aktif çözünen maddelerin yüzeylerde veya ara yüzlerde güçlü adsorpsiyonu, yönlendirilmiş bir tek tabaka formundadır. Uzaklaştırılacak çözünen madde, yükselen kabarcıkların su-hava ara yüzleri üzerinde emilir ve kabarcıkların köpük haline geldiği veya kırıldığı kabarcık havuzun üst kısmına doğru taşınır. Daha sonra konsantre sıvı katmanının üst kısımdan çıkarılması, çözünen maddenin etkili bir şekilde çıkarılmasına olanak tanır. Yüzdürme tankında çözünen madde/sıvı ayrımı, bu özel durumda kaldırma kuvveti ile değil, yüzey adsorpsiyonu ile gerçekleştirilir.

Hem çözülmüş hava yüzdürmesi hem de dağılık hava yüzdürmede hidrofilik ve hidrofobik katıların kendilerini hava kabarcıklarına nasıl bağlayacakları Şekil 2'de gösterilmektedir. Hem askıda katı maddeleri hem de yüzey aktif çözünen maddeleri içeren su veya atık su için adsorplanan kabarcık ayırma reaktöründe mekanizmaların tümü söz konusu olabilir (8).



Şekil-2. Hidrofilik ve hidrofobik katılar ve hava kabarcıklarına tutunması (7).

Gaz çözünmesini etkileyen faktörler:

- Basınç: Daha yüksek basınçlar, gazın sıvı içinde çözünürlüğünü artırır.
- Sıcaklık: Artan sıcaklık genellikle gaz çözünürlüğünü azaltır.
- Sıvı Özellikleri: Sıvının kimyasal bileşimi ve özellikleri (örneğin, tuzluluk vb.) gaz çözünmesini etkiler.

Bir gaz bir sıvının yüzeyiyle temas halinde olduğunda, çözeltiliye girecek gaz miktarı o gazın kısmi basıncıyla orantılıdır. Henry yasasının basit bir gerekçesi, bir gazın kısmi basıncı iki kat daha yüksekse, belirli bir zaman aralığında ortalama iki kat daha fazla molekülün sıvı yüzeyine çarpacağı ve ortalama iki kat daha fazla molekülün yakalanıp çözeltiliye girmesidir. Bir gaz karışımı için, Henry yasası çözeltiliye girecek her gazın miktarını tahmin etmeye yardımcı olur. Ancak, farklı gazların farklı çözünürlükleri vardır ve bu da oranı etkiler. Suda gaz çözünürlüğü sıcaklık, gaz türü ve kısmi basıncına bağlıdır. Henry yasası, denge koşullarında herhangi bir gazın, X_i çözülmüş gaz mol kesrini hesaplamak için kullanılır.

$$X_i = \frac{P_{i,h}}{H_i} \quad (1)$$

Burada; X_i : herhangi bir gazın çözünmüş gaz mol kesri; $P_{i,h}$: gazın i,h yüksekliğindeki kısmi basıncıdır (yükseklik=1000 m ise $h=1.0$); i: gaz; h: yükseklik ve H_i : belirli bir gaz için Henry yasası sabitidir.

Çözünmüş gazın konsantrasyonu (mol/L) aşağıdaki gibi hesaplanabilir:

$$C_i = X_i C_{su} \quad (2a)$$

Burada; C_i : çözünmüş gazın konsantrasyonu (mol/L); X_i : herhangi bir gazın mol kesri ve C_{su} : suyun molar kesridir.

$$C_{su} = (1000 \text{ g/L}) / 18 \text{ g/M} = 55.56 \text{ M/L} \quad (2b)$$

Deniz seviyesindeki kısmi oksijen basıncı 0.2095 atm'dir. $H=1.160$ m yükseklikte, atmosfer basıncı deniz seviyesi koşullarının %87'sine düşer.

$$P_{\text{oksijen},1.1} = P_{i,0} e^{-0.121 \text{ sa}} = 0.2095 e^{-0.121(1.160)} = 0.2095 (0.87) = 0.182 \text{ atm} \quad (3)$$

30°C'deki oksijene karşılık gelen Henry sabitini kullanarak suda oksijenin mol kesri hesaplanabilir.

$$X_i = P_{i,h} / H_i \quad (4)$$

$$X_i = X_{\text{oksijen}}$$

$$= P_{\text{oksijen},1.1} / (4.75 \times 10^4 \text{ atm/mol kesri}) = 0.182 / (4.75 \times 10^4 \text{ atm/mol}) = 3.83 \times 10^{-6} \text{ mol kesri} \quad (4a)$$

Doygunluktaki çözünmüş oksijenin molar konsantrasyonu hesaplanabilir.

$$C_i = X_i C_{su} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} C_{\text{oksijen}} &= (3.83 \times 10^{-6} \text{ mol kesri})(55.56 \text{ M/L}) = 2.13 \times 10^{-4} \text{ M/L} \\ &= (2.13 \times 10^{-4} \text{ M/L})(32000 \text{ mg/M}) = 6.8 \text{ mg/L} \end{aligned} \quad (5a)$$

Sabit sıcaklıkta bir gazın bir sıvı içindeki çözünürlüğü çözelti üzerindeki gazın basıncıyla doğru orantılıdır.

$$C_1 = f x P_1 \quad (5b)$$

$$C_2 = f x P_2 \quad (5c)$$

$$f = C_2 / P_2 = C_1 / P_1 \quad (5d)$$

$$C_2 = C_1 (P_2) / P_1 \quad (5e)$$

Burada; C_1 : P_1 (atm) basıncı altında bir gazın suda çözünürlüğü (% v/v); C_2 : P_2 (atm) basıncı altında bir gazın suda çözünürlüğü (% v/v); P_1 : yükseklikle düzeltilebilen normal atmosfer basıncı (1 atm); P_2 : gazın basıncıdır ve F: sabittir.

Basınç değişikliği nedeniyle açığa çıkan gaz kabarcıklarının hacim yüzdesi aşağıdaki denklemle hesaplanabilir;

$$V_{br} = C_2 - C_1 \quad (6)$$

Burada V_{br} , daha önce basınçlandırılmış sudan çıkan gaz kabarcığının hacim yüzdesidir Gaz çözünürlüğünün yalnızca bir kısmı olan bir gaz bileşeni olan C_{gaz-a} 'nın gerçek konsantrasyonu (7a) ile (7d) denklemleriyle hesaplanabilir.

$$C_{gaz-a} = P_{i,h} \times C_{gaz} \quad (7a)$$

$$C_{oksijen-a} = 0.2095 \times C_{oksijen} \quad (7b)$$

$$C_{azot} = 0.7809 \times C_{azot} \quad (7c)$$

$$C_{karbondioksit-a} = 0.00032 \times C_{karbondioksit} \quad (7d)$$

Burada; C_{gaz-a} : bir gaz bileşeninin sudaki gerçek konsantrasyonu veya çözünürlüğüdür (% gaz hacmi/su hacmi); C_{gaz} : bir saf gazın sudaki konsantrasyonu veya çözünürlüğüdür (% gaz hacmi/su hacmi = mL gaz/100 mL su); $C_{oksijen-a}$: oksijen bileşeninin sudaki gerçek konsantrasyonu veya çözünürlüğüdür (% oksijen hacmi/su hacmi); $C_{oksijen}$: saf oksijenin sudaki konsantrasyonu veya çözünürlüğüdür (% oksijen hacmi/su hacmi); C_{azot-a} : azot bileşeninin sudaki gerçek konsantrasyonu veya çözünürlüğüdür (% azot hacmi/su hacmi); C_{azot} : saf azotun sudaki konsantrasyonu veya çözünürlüğüdür (% azot hacmi/su hacmi); $C_{karbondioksit-a}$: karbondioksit bileşeninin sudaki gerçek konsantrasyonu veya çözünürlüğüdür (% karbondioksit hacmi/su hacmi); karbondioksit, saf karbondioksitin sudaki konsantrasyonu veya çözünürlüğüdür (% karbondioksit hacmi/su hacmi) ve $P_{i,h}$: gazın kısmi basıncıdır. Sudaki bir gaz bileşeninin gerçek yüzdesi, Eşitlik (8a) ile hesaplanabilir;

$$PCT_{gaz} = (100) (C_{gaz-a}) / C_{hava} \quad (8)$$

Hava kabarcıklarının elde edilmiş şekline göre yüzdürmenin 5 farklı çeşidi vardır:

1. Hava Yüzdürme
2. Vakum Yüzdürme
3. Çözünmüş Hava Yüzdürme (ÇHY)
4. Rotor ajiteli Çözünmüş Hava Yüzdürme
5. Elektro yüzdürme

1.Hava Yüzdürme

Hava yüzdürme, atmosferik basınç altında suyun havalandırılması ile gerçekleştirilir. Hava suya bir yüzeysel havalandırıcı, bir dönen pervane veya difüzörler yardımıyla verilerek hava kabarcıkları oluşturulur. Kısa süreli bir havalandırma katı maddelerin tümünün yüzdürme için yeterli değildir. Hava yüzdürme sisteminde oluşturulan kabarcıkların çapı oldukça büyük olduğundan (1mm kadar) havalandırma ile yüzdürme çevre mühendisliğindeki uygulamalar için pek uygun değildir. Hava yüzdürme çoğunlukla endüstriyel proseslerde (cevher zenginleştirme, mineral ayırma vb.) uygulanır. Bu yüzdürme sisteminde arıtılacak su önce atmosferik basınç altında havalandırma suretiyle havaya doymun hale getirilir daha sonra uygulanan vakum ile çözünmüş hava suyu kabarcıklar halinde terk ederken katı parçacıkları da beraberinde su yüzeyine taşıyarak yüzeyde çamur tabakası oluşur. Suyun hava ile doymun hale gelmesinin iki yolu vardır. Havalandırma havuzunda doğrudan hava ile doyurulur veya atıksu pompasının yan tarafından hava girmesine izin verilerek doymunluk sağlanır. Burada oluşan hava kabarcıkları miktarının suda 1 atmosferde çözünen maksimum hava miktarı kadar olması bu sistemin sınırlayıcı bir özelliğidir.

1. Vakum Yüzdürme

Vakum yüzdürme, kimyasal madde katkılı olarak da kullanılabilir. Bu durumda kimyasal madde olarak alümin, demir tuzları, aktif silika gibi anorganik maddeler ve polimerler suya katılır ve karıştırılır. Hızlı karıştırma ve yavaş karıştırma işlemlerinden sonra arıtılacak su yüzdürme ünitesine alınır. Yüzdürme ünitesi kısmi vakumun elde edildiği kapalı bir silindirik havuzdur. Bu havuz çamur sıyırma ve köpük sıyırma mekanizmaları ile teçhiz edilmiştir.

2. Çözünmüş Hava Yüzdürme Temel İşlemi (ÇHY)

Ölçekli laboratuvar testleri, arıtılabilirlik çalışmaları, sorun giderme ve kimyasal madde dozu veya akış parametrelerinin belirlenmesi için faydalıdır. Temas açısı (Θ), ara yüzeydeki su moleküllerini kenardan suya çeken kohezyon kuvvetlerinin (F_c) ve bu molekülleri katı yüzeye doğru çeken yapışkan kuvvetlerin (F_A) göreceli boyutunun bir ölçüsüdür. İki kuvvetin sonucu su/hava ara yüzüne dik olacaktır. Çözünmüş hava yüzdürmesi ve çöktürme arasında benzerlikler ve farklılıklar aşağıda özetlenmiştir:

- (a) ÇHY taban alanı gereksinimi çöktürme tankının yalnızca %15'idir,
- (b) ÇHY hacim gereksinimi çöktürme tankının yalnızca %5'idir,
- (c) Her iki arıtıcının da arıtılma derecesi, aynı pıhtılaştırıcı kimyasal madde ilavesi ile aynıdır,
- (d) ÇHY tankının işletme maliyeti çöktürme tankından biraz daha yüksektir ancak bu, kurulumun finansmanının önemli ölçüde daha düşük maliyetiyle dengelenir ve
- (e) ÇHY tankları, yerinde inşa edilmiş ağır beton çökeltme tanklarının aksine, montaj maliyetinin azaltılması, korozyon kontrolü, daha iyi inşaat esnekliği ve gelecekteki olası değişiklikler için esas olarak paslanmaz çelikten prefabrik olarak yapılmıştır.

Çözünmüş hava yüzdürmesi esas olarak askıdaki ve kolloid katı maddelerin görünür yoğunluklarını azaltarak yüzdürme yoluyla uzaklaştırılması için kullanılır. Yüzdürme sistemi dört ana bileşenden oluşur (7): Hava beslemesi, basınçlandırma pompası, tutma tankı ve yüzdürme bölümüdür. Henry yasasına göre, gazın sulu bir çözelti içindeki çözünürlüğü, basınç arttıkça artar. Giren atıksu, bir basınçlandırma pompası ile atmosferik basıncın (25-90 psig) birkaç katı değerinde doyurulabilir. Basıncı akış, bu yüksek basınçta yaklaşık 0,5-3,0 dakika süreyle bir tutma konumunda tutulur. Tanka gelen akış, yüzdürme havuzunda atmosferik basınca kadar serbest bırakılır. Basınç düşüşü, basınç düşürme vanasından sonra ve tutma tankı ile yüzdürme odası arasındaki transfer hattında meydana gelir, böylece basınçsızlaştırmanın türbülans etkileri en aza indirilebilir. Yüzdürme odasındaki basınçtaki ani düşüş, yüzdürme odasındaki sudaki asılı veya kolloid parçacıklara bağlayan mikroskobik hava kabarcıklarının (ortalama çap 80 μ m veya daha küçük) salınmasına neden olur. Bu, sürüklenen hava nedeniyle suyunkinden daha az net birleşik özgül ağırlık veren veya yüzdürme olayına neden olan topaklanma ile sonuçlanır. Hava kabarcıklarının dikey yükselme hızı 0,0046 ile 0,1859 m/dakika arasında değişir. Yüzen malzemeler, yüzen bir tabaka oluşturmak üzere yüzdürme havuzunun yüzeyine yükselir. Özel olarak tasarlanmış sıyırıcılar veya diğer sıyırma cihazları, yüzen malzemeyi sürekli olarak temizler. Yüzey çamur tabakası bazı durumlarda belli bir kalınlığa ulaşabilir ve kısa bir süre için oldukça stabil olabilir. Tabaka zamanla kalınlaşır, ancak çamurun uzaklaştırılmasında aşırı gecikmeler parçacıkların sıvıya geri salınmasına neden olur. Arıtılmış su genellikle yüzdürme havuzunun tabanından çekilir ve yeniden kullanım için geri kazanılır veya deşarj edilir.

Yüzdürme tanklarında alıkonma süresi, atık suyunun özelliklerine ve yüzdürme ünitesinin performansına bağlı olarak genellikle yaklaşık 3-60 dakikadır. Proses etkinliği, proses suyundan uzaklaştırılacak partiküllere hava kabarcıklarının tutunmasına bağlıdır. Hava kabarcıkları ve parçacıklar arasındaki çekim öncelikle parçacık yüzey yüklerinin ve kabarcık boyutu dağılımının bir sonucudur. Su ve mikrokabarcıkların dağılımı ne kadar düzgün olursa yüzdürme ünitesi de o kadar sığ olabilir. Genellikle etkili yüzdürme birimlerinin derinliği 0,31 ila 2,8 m arasındadır.

11.3. Çözünmüş Hava Yüzdürme Temel İşlemini Etkileyen Faktörler

1. Parçacıkların Yapısı: Özgül ağırlık, azaltılacak veya ayrılacak parçacığın veya sıvının bir özelliğidir. Örneğin kumun yüzdürülemeyeceği, aktif çamur gibi hacimli malzemelerin veya yağ gibi suyla karışmayan bir sıvının yüzdürülebileceği rahatlıkla kabul edilebilir. Yüzey aktif maddeler köpük ayırma yöntemiyle ayrılabilir.

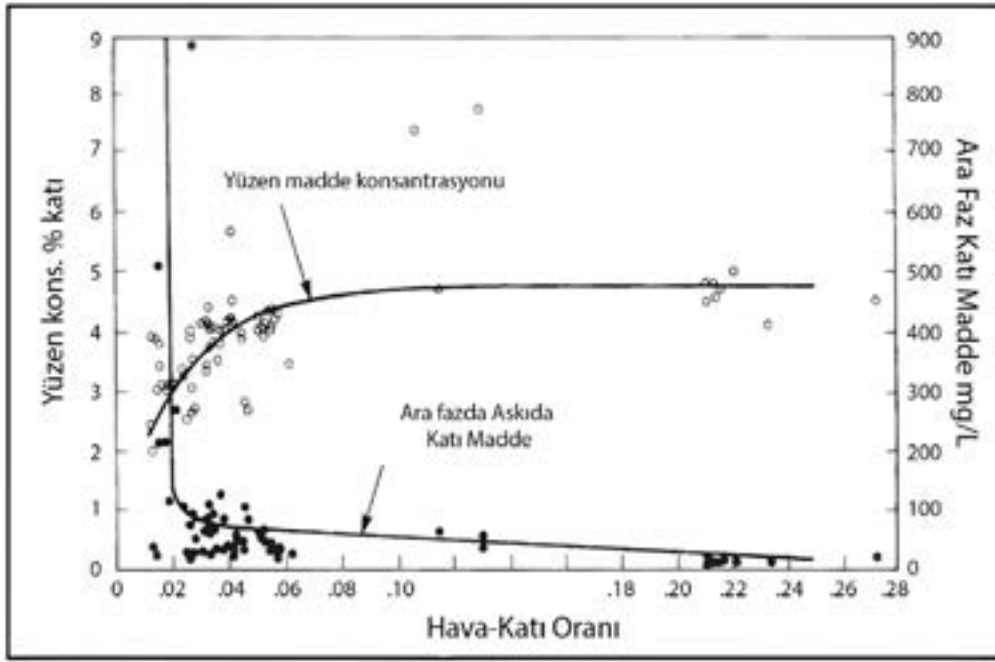
2. Parçacıkların Boyutu: Çok küçük parçacıklar, özellikle granül yüksek özgül ağırlık yapısına sahip olanlar yüzdürülemez. Genel olarak parçacık boyutu arttıkça yüzebilirlik de artar. Çoğu durumda parçacıkların boyutu, çeşitli kimyasal pıhtılaştırıcılarla flokülasyon yoluyla arttırılabilir.

3. Dispersiyon Maddeleri: Bazı atık sular ve sıvılar, çeşitli kimyasal maddelerin farklı konsantrasyonlarını içerir ve bu da belirli yüzdürme sorunlarına veya avantajlarına neden olur. Deterjanlar gibi yüzey aktif maddeler, yüzdürülecek çamur parçacık yüzeyinin fiziksel özelliklerini değiştirme eğilimindedir. Giriş suyunda bulunan yüzey aktif maddenin miktarı ve türü, yüzdürme sonuçlarında bir değişikliğe (pozitif veya negatif) neden olabilir (3, 4).

4. Etkinin Bileşimi ve Doğası: Etkinin bileşimi ve doğası çok önemlidir. Bileşimin ve akışın eşitlenmesi yüzdürme prosesinin performansını artırır.

5. Sıvı Akımları: Sıvı akımları, yüzdürme ünitesinin fiziksel tasarımı ve hidroliği tarafından yönetilir. Bu, tankın tasarımında ve yüzdürme ünitesinin hidrolik yüklemelerinde dikkate alınır.

6. Hava/Katı Madde (H/K) Oranı (Air/Solid (A/S)): Hava miktarı ve havayı yüzdürülecek malzemeyle karıştırma yöntemi, belirli bir yüzdürme ünitesinin tasarımının işlevleridir. Belirli bir uygulamada yüzdürme için belirli miktarda havaya ihtiyaç vardır. Yoğunlaştırma uygulamalarında daha yüksek H/K (A/S) oranlarında daha yüksek performans elde edildiği gösterilmiştir.



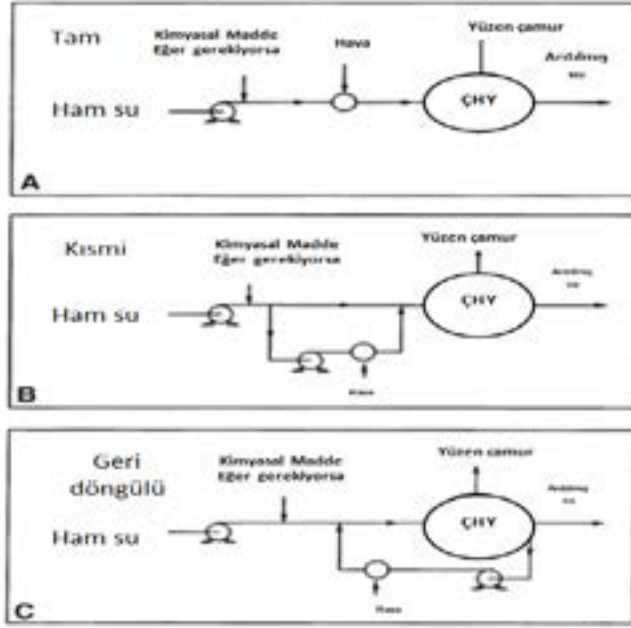
Şekil 3. Ara fazda askıda katı madde ve yüzen konsantrasyonunda hava-katı oranının etkisi (3).

Şekil 3, hava/katı oranlarının (H/K), yüzen katıların yüzde konsantrasyonu ve atık suda askıda katı madde konsantrasyonu üzerindeki etkisini göstermektedir.

11.4. Çözünmüş Hava Yüzdürme Proses Konfigürasyonları

Üç yaygın yüzdürme sistemi konfigürasyonu (5);

- (a) Tam akış basınçlandırması,
- (b) Atık su geri dönüşümü olmadan kısmi akış basınçlandırması ve
- (c) Geri dönüşüm akış basınçlandırmasıdır (Şekil 4).



Şekil 4. Farklı Yüzdürme Sistemleri (A. Tam akış basınçlandırması; B. Kısmi akış basınçlandırması; C. Geri dönüşüm akış basınçlandırması) (6).

Tam akışlı basınçlandırma sisteminde (Şekil 4A), içeri giren besleme akışının tamamı bir basınçlandırma pompası tarafından basınçlandırılır ve tutma tankında tutulur. Sistem genellikle konsantrasyonu 800 mg/L'yi aşan askıda katı madde içeren besleme akışına uygulanabilir ve basınçlandırma pompasının neden olduğu kesme etkilerinden ve basınç tahliye vanasındaki yüksek basınç düşüşünden etkilenmez. Bazen yüksek hacimde hava kabarcığı gerektiren bazı ayrı lifleri ve parçacıkları ayırmak için kullanılır. Serbest bırakılan havanın varlığında giriş bölmesine kimyasal madde pıhtılaştırıcıların eklenmesiyle askıdaki katıların hızla pıhtılaştırılacağı katı-su ayrımı için özellikle uygundur. Hava kabarcıkları flok parçacıkları içinde sıkışıp kalabilir ve bu da güçlü bir hava-katı bağı oluşmasına, dolayısıyla yüksek verimli bir ayırma prosesine yol açabilir. Atık su geri dönüşüm sistemi olmayan kısmi akış basınçlandırmasında (Şekil 4B), içeri giren besleme akışının yalnızca yaklaşık %30-50'si yüksek basınçlı bir pompa tarafından basınçlandırılır ve tankta tutulur. Giriş akışının geri kalan kısmı yerçekimi veya düşük basınçlı bir pompa ile yüzdürme tankının giriş bölmesine beslenir ve burada giriş akışının basınçlı kısmı ile karışır. Kısmi akışlı basınçlandırma sistemi ile özgül ağırlığı düşük olan malzemeler giderilebilmektedir. Askıda katı maddelerin basınçlandırma pompasının kesme etkilerine ve basınç tahliye vanasındaki yüksek basınç düşüşüne duyarlı olduğu durumlarda bu sistemin kullanılması önerilmez. Genellikle askıda katı madde konsantrasyonlarının düşük olduğu uygulamalarda kullanılır, bu da daha düşük hava gereksinimine ve dolayısıyla daha düşük işletme ve bakım maliyetlerine neden olur.

Geri dönüşüm akış basınçlandırma sisteminde, yüzdürme odasından gelen arıtılmış atık suyun bir kısmı (%15-50) geri dönüştürülür (Şekil 4C), basınçlandırılır ve tutma tankında hava ile yarı doyurulur. Geri dönüştürülen akış, yüzdürme odasına alınmadan hemen önce basınçsız ana giriş akışıyla karıştırılır, bunun sonucunda hava kabarcıkları, yüzdürme tankının giriş bölmesinde asılı parçacık madde ile temas halinde sulu fazdan çıkar. Sistem genellikle yüzdürme öncesinde ön kimyasal madde ekleme ve topaklaştırmanın gerekli olduğu uygulamalarda kullanılır. Basınçlandırma pompasından ve basınç tahliye valfinden yalnızca arıtılmış atık madde geçtiği için topak parçacıklarının kesilmesiyle ilgili sorunları ortadan kaldırır. Bununla birlikte, akış geri döngü

nedeniyle yüzdürme haznesinde artan hidrolik akışın, yüzdürme odası tasarımında dikkate alınması gerektiğine dikkat edilmelidir. (8, 9, 11).

11.4.1. Tam Akışlı Basınçlandırma Sisteminin Gaz/Katı Oranı

Çözünmüş hava yüzdürme temel işleminin performansı esas olarak gaz miktarının üniteye uygulanan askıda katı madde miktarına oranına bağlı olacaktır (12). H/K (A/S) oranının optimum değerin üzerine çıkarılmasının, ÇHY ünitesinin performans verimliliğinde önemli bir artışa yol açmadığı açıktır. Gazın katılara kütle oranı, gaz konsantrasyonu, katı konsantrasyonu, basınçtan ve akış parametrelerinden elde edilebilir. Tam akışlı basınçlandırma sistemi durumunda (Şekil 4A), yüzdürme havuzuna giren çözünmüş gazın kütle akış hızı:

$$G_{\text{Giriş}} = QC_r \quad (9)$$

Burada; $G_{\text{giriş}}$: yüzdürme tankına giren çözünmüş gazın kütle akış hızı (mgs^{-1}); Q : giren besleme akışının akış hızı (Ls^{-1}) ve C_r : basınçlı tutma tankındaki gazın sudaki çözünürlüğüdür (mg/L). Yüzdürme havuzundan çıkan sıvıdaki çözünmüş gaz;

$$G_{\text{Çıkış}} = QC_e \quad (10)$$

Burada; $G_{\text{Çıkış}}$: yüzdürme havuzundan çıkan çözünmüş gazın kütle akış hızı (mg/s) ve C_e : yüzdürme çıkışındaki gazın çözünürlüğüdür (mg/L). Askıda katı maddelerin yüzdürülmesi için açığa çıkan gaz (G , mg/s):

$$G = G_g - G_{\text{ç}} = Q(C_r - C_e) \quad (11)$$

Henry yasasının geçerli olduğu düşük çözünmüş gaz konsantrasyonlarında doygunluktaki çözünmüş gaz konsantrasyonları gaz basınçlarıyla orantılıdır:

$$\frac{C_r}{C_e} = \frac{P_r}{P_e} = \frac{P}{1} \quad (12)$$

Burada; P_r : tutma tankındaki gaz basıncı (atm) ve P_e : yüzdürmede gaz basıncıdır (atm). Açığa çıkan gaz basınç cinsinden aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

$$G = QC_e(P - 1) \quad (13)$$

Basınç terimine bir düzeltme faktörü F uygulanabilir, çünkü basınçlı bir tutma tankında sıvının tam gaz doygunluğu genellikle sağlanamaz:

$$G = QC_e(FP - 1) \quad (14)$$

$$G = QC_e(f)(P - 1) \quad (14a)$$

Burada; f : P basıncında gaz çözünme faktörü (burada P , 1 atm normal atmosfer basıncının üzerindeki herhangi bir basınçtır) (0,167–1,0) ve F : P basıncında gaz çözünme (0,5–1,0). Eşitlik (14), P 'nin 2 atm'den yüksek olduğu ÇHY gibi yüksek basınçlı sistemler için 1970'li yıllardan beri mühendisler tarafından başarıyla kullanılmaktadır. Eşitlik (14), P 'nin 2 atm'nin altında olduğu daha düşük basınçlı bir sistem için geçersizdir. Yüzdürme sistemine giren askıda katı maddelerin kütle akış hızı;

$$S = QX \quad (15)$$

Burada; S: yüzdürme sistemine giren askıda katı maddelerin kütle akış hızı (mg/s) ve X: giriş akışındaki askıda katı madde konsantrasyonudur (mg/L). Gaz/katı oranı bu nedenle şu şekilde verilir:

$$G/S = \frac{C_e(FP - 1)}{X} \quad (16)$$

$$G/S = \frac{C_e(f)(P - 1)}{X} \quad (16a)$$

Basınçlandırılacak gaz hava ise, tam akışlı basınçlandırma sistemi için hava/katı oranı şu şekilde türetilir:

$$A/S = \frac{1.3a(FP - 1)}{X} \quad (17)$$

$$A/S = \frac{1.3a(f)(P - 1)}{X} \quad (17a)$$

Burada; A/S: hava-katı oranı; A: askıda katı maddelerin yüzdürülmesi için salınan havanın kütle akış hızı (mg/s); S: yüzdürme sistemine giren askıda katı maddelerin kütle akış hızı (mg/s); a: 1 atm basınçta atık sudaki hava çözünürlüğü (mL/L); 1.3 = 1 mL havanın miligram cinsinden ağırlığı; 1: basınçsızlaştırma sonrasında çözeltide kalan 1 atm hava; f: P basıncında gaz çözünme faktörü (0,167–1,0) ve F: P basıncındaki gaz çözünme payıdır (0,5–1,0).

11.4.2. Kısmi Akış Basınçlandırma Sisteminin Gaz/Katı Oranı

Kısmi akış basınçlandırma sistemi durumunda (Şekil 4B), yüzdürme odasına giren çözünmüş gaz,

$$G_g = Q_p C_r + Q_n C_f \quad (18)$$

Burada; Q_p : giriş besleme akışının basınçlı kısmı (Ls^{-1}); Q_n : giriş akışı akışının basınçsız kısmı (Ls^{-1}) ve C_f : ham giriş akışındaki çözünmüş gaz konsantrasyonudur (mg/L). Yüzdürme işleminden çıkan çözünmüş gaz;

$$G_\zeta = (Q_p + Q_n)C_e = QC_e \quad (19)$$

1 atm'de olduğunu varsayarsak;

$$C_f = C_e \quad (20)$$

Askıda katı maddelerin yüzdürülmesi için salınan gaz;

$$G = G_g - G_\zeta = Q_p(C_r - C_e) \quad (21)$$

Çözünmüş gaz konsantrasyonlarının düşük olduğunu ve Henry yasasının geçerli olduğunu varsayarsak, düzeltme faktörü F uygulanırsa, salınan gazın kütle akış hızı şöyle olur:

$$G = Q_p C_e (FP - 1) \quad (22)$$

$$G = Q_p C_e (f)(FP - 1) \quad (22a)$$

Kısmi akış basınçlandırma sistemi için gaz/katı oranı (Şekil 4B) şöyledir:

$$G/S = \frac{Q_p C_e (FP - 1)}{QX} \quad (23)$$

$$G/S = \frac{Q_p C_e (f)(P - 1)}{QX} \quad (24a)$$

Q_p/Q oranı 0,3 ile 0,5 arasında değişmektedir. Basınçlandırılacak gaz hava ise, kısmi akışlı basınçlandırma sistemi için hava/katı oranı şu şekilde olur:

$$A/S = \frac{1.3aQ_p(FP - 1)}{QX} \quad (25)$$

$$A/S = \frac{1.3aQ_p(f)(P - 1)}{QX} \quad (25a)$$

11.4.3. Geri Dönüşüm Akış Basınçlandırmasının Gaz-Katı Oranı

Geri dönüşüm akış basınçlandırma sistemi durumunda (Şekil 4C), yüzdürme sistemine giren çözünmüş gaz;

$$G_g = QRC_r + QC_f \quad (26)$$

Burada; R: geri devir oranı; Q_R : geri dönüşüm akışı (Ls^{-1}) ve C_f : giriş akışındaki çözünmüş gaz konsantrasyonudur (mgL^{-1}). Yüzdürme havuzundan çıkan çözünmüş gaz:

$$G = Q(1 + R)C_e \quad (27)$$

1 atm'de olduğunu varsayarsak;

$$C_f = C_e \quad (28)$$

Askıda katı maddelerin yüzdürülmesi için salınan gaz;

$$G = G_g - G_\varphi \quad (29)$$

Doygunluktaki çözünmüş gaz konsantrasyonlarının basınçla orantılı olduğu veya Henry yasasını takip ettiği ve F veya f düzeltme faktörünün uygulandığı varsayılarak, salınan gazın kütle akış hızı şöyledir;

$$G = QRC_e(FP - 1) \quad (30)$$

$$G = QRC_e(f)(P - 1) \quad (30a)$$

Askıdaki katı maddelerin (S) kütle akış hızı X ile verilir; atık suyun geri dönüşümü ile gazın katı madde oranı şöyledir;

$$G/S = RC_e(FP - 1)/X \quad (31)$$

$$G/S = RC_e(f)(P - 1)/X \quad (31a)$$

Basınçlandırılacak gaz hava ise, geri dönüşüm akış basınçlandırma sistemi için hava/katı oranı şu şekilde türetilir;

$$A/S = 1.3aR(FP - 1)/X \quad (32)$$

$$A/S = 1.3 a R(FP - 1) /X \quad (32a)$$

$$A/S = 1.3a(Q_r/Q)(FP - 1)/X \quad (32 b)$$

$$A/S = 1.3 a (Q_r/Q)(f)(P - 1)/X \quad (32c)$$

11.5. Çözünmüş Hava Yüzdürme Hesaplamaları

11.5.1. Suda Havanın Çözünürlüğü (1 atm)

Hava çözünürlüğü su sıcaklığının bir fonksiyonudur ve Tablo 1'e göre belirlenebilir:

Tablo 1. Hava çözünürlüğünün sıcaklık değişimi (12).

Sıcaklık (°C)	Hava çözünürlük (mL/L)
0	28.8
10	23.5
20	20.1
30	17.9

Tablo-2. Havanın Özellikleri ve Çözünürlükleri^a (13).

Sıcaklık		Hacimsel çözünürlük		Ağırlıkça Çözünürlük		Yoğunluk	
°C	°F	mL/L	ft ³ /1000 gal	mg/L	lb/1000 gal	g/L	lb/ft ³
0	32	28.8	3.86	37.2	0.311	1.293	0.0808
10	50	23.5	3.15	29.3	0.245	1.249	0.0779
20	68	20.1	2.70	24.3	0.203	1.206	0.0752
30	86	17.9	2.40	20.9	0.175	1.166	0.0727
40	104	16.4	2.20	18.5	0.155	1.130	0.0704
50	122	15.6	2.09	17.0	0.142	1.093	0.0682
60	140	15.0	2.01	15.9	0.133	1.061	0.0662
70	158	14.9	2.00	15.3	0.128	1.030	0.0643
80	176	15.0	2.01	15.0	0.125	1.000	0.0625
90	194	15.3	2.05	14.9	0.124	0.974	0.0607
100	212	15.9	2.13	15.0	0.125	0.949	0.0591

^a14.7 psia basınç ve su buharı yokluğundaki değerler

11.5.2. Basınç Hesaplamaları

Basınçlı tutma tankının gösterge basıncı kontrol edilebilir ve kolaylıkla okunabilir. Aşağıda, gösterge basıncını atmosfer basıncına dönüştürmek için kullanılan iki eşitlik bulunmaktadır.

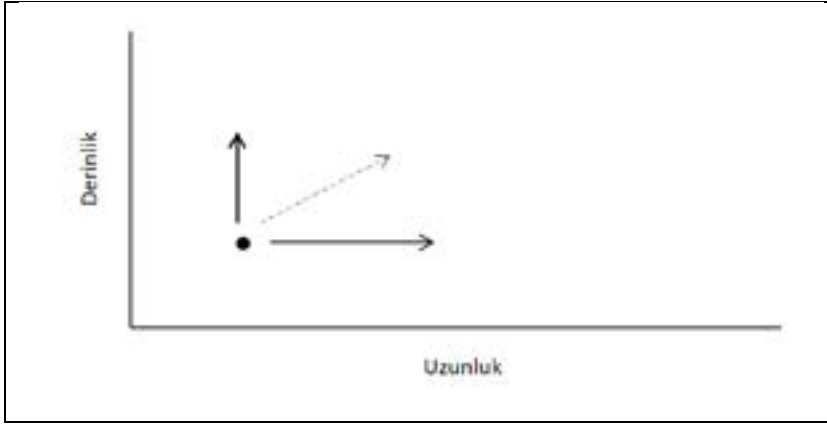
$$P_{\text{atm}} = \frac{(P + 14.7)}{14.7} \quad (33)$$

$$P_{atm} = \frac{(P' + 101.35)}{101.35} \quad (33a)$$

Burada; P_{atm} : basınç (atm); P : gösterge basıncı (psig) ve P' : gösterge basıncıdır (kPa).

11.5.3. Hidrolik Yükleme Hızı

Çözünmüş hava yüzdürmesi, ayrı bir parçacığa bağlanma üzerine agrega parçacığının etkin özgül ağırlığını bu değerin altına düşüren, çok küçük hava kabarcıkları aracılığıyla su, atık su veya çamur akışından askıda kalan maddenin uzaklaştırılması için bir işlemdir. Taneciklerinin özgül ağırlığının azalması, taşıyıcı sıvıdan yukarıya doğru ayrılmaya neden olur. Şekil 5'deki gibi, parçacık doğal olarak yükselme veya yerleşme eğilimine sahip olabilir. Hava kabarcığının parçacığa bağlanması, VT olarak belirtilen dikey bir artışa (ms^{-1}) neden olur. Atıksu yüzdürme sisteminden geçmesi gerektiğinden, kaldırılacak parçacık yatay bir hıza sahip olacaktır. Yüzdürme havuzunun genişliğini ve derinliğini belirleyen VH parametresinin sınırları için belirli kriterler oluşturulmuştur.



Şekil 9. Yüzdürme Temel İşlemi Dizayını (14).

$$V_H = Q/A_c \quad (34)$$

Burada; V_H : yatay hız (ms^{-1}); Q : giriş akış hızı (m^3s^{-1}) ve A_c : yüzdürme tankının kesit alanıdır (m^2). Şekil 5, yüzdürme havuzunun etkin uzunluğunun (L) yatay hız ve derinlikle doğru orantılı, parçacığın dikey yükseliş hızıyla ters orantılı olduğunu göstermektedir. Bir yüzdürme tankı tasarımında genel işlem, V_T ' yükselme hızıyla giderilecek hedef askıda katı maddeleri seçmek ve tankı, V_T 'ye eşit veya daha büyük bir yükselme hızına sahip olan tüm askıda katı maddelerin artacağı şekilde tasarlamaktır. Askıda katı maddelerin yüzdürülebilmesi için, bekleme süresi içerisinde etkili derinliği (yüzdürme tankının tabanından su yüzeyine kadar olan mesafe) kat edecek yeterli yükselme hızına sahip olması gerekir. Yani, yükselme hızı V_T en azından etkin derinliğin tutma süresine bölünmesine veya akışın yüzey alanına bölünmesine eşit olmalıdır:

$$V_T = D/T = Q/A_s \quad (35)$$

Burada; V_T askıdaki katı maddelerin dikey yükselme hızı (ms^{-1}); D yüzdürme tankının etkin derinliği (m); T alıkonma süresi (s); Q giriş akış hızı (m^3s^{-1}) ve A_s yüzey yüzdürme odası alanıdır (m^2). Q/A_s oranı aynı zamanda çok önemli bir tasarım parametresi olan hidrolik yükleme oranı olarak da

tanımlanır. Teorik olarak, hidrolik yükleme hızına eşit veya daha büyük bir yükselme hızına sahip olan parçacıklar ideal bir yüzdürme odasında giderilecektir. Pratik tasarımda, yüzdürülecek askıda katı maddelerin yükselme hızı (V_T) laboratuvarında veya sahada ölçülebilir ve içeri giren besleme hızı Q genel olarak bilinir. Bir yüzdürme tankının minimum gerekli yüzey alanı (A_s), Eşitlik (27)'ye göre belirlenebilir. Suda yükselen askıda katı maddelere müdahale eden yüzdürme odasındaki kısa devre ve türbülansın etkileri de dikkate alınmalıdır.

Yüzdürme tankının dikdörtgen şeklinde olduğu varsayılırsa, yüzdürme tankının genişliği (W) ve etkin uzunluğu (L) sırasıyla Eşitlik (36) ve (37) ile belirlenebilir. D/W oranı genellikle 0,3 ile 0,5 arasındadır:

$$W = A_c/D = A_s/L \quad (36)$$

$$L = \left(\frac{A_s}{W} \right) F' = \left(\frac{V_H}{V_T} \right) F' D \quad (37)$$

11.5.4. Katı Yükleme Hızı

Düşük konsantrasyonda askıda katı madde içeren yüzdürme sistemlerinde sadece “serbest yüzdürme” meydana gelir. Serbest yüzdürmede, yüzdürme tankının tabanına yakın askıdaki katı maddeler yüzeye doğru serbestçe yükselir ve yüzeye yakın yüzen askıda katı maddeler zamanla sıkışmaya devam etmez. "Sıkıştırılmalı yüzdürme" askıda katı madde konsantrasyonu genellikle yüksektir. Başlangıçta askıdaki katı maddeler de yüzeye doğru serbestçe yükselerek bir köpük tabakası oluşturur. Yüzdürme devam ettikçe yüzeye yakın yerlerde yüzen askıda katı maddeler birikir ve köpük tabakası zamanla sıkışmaya devam eder, bu nedenle sıkıştırılmalı yüzdürme, taşıma ve bertaraf kolaylığı için yüksek köpük (veya yüzen) konsantrasyonunun üretilmesine izin verir. Havayı suya çözmek için üç farklı türde teknolojinin bulunduğunu göstermektedir (15,17): (a) derin shaft havasını çözme teknolojisi; (b) bir basınç tankındaki geleneksel hava çözme teknolojisi; ve (c) emilen havayı kullanan, havada çözünen bir tüpte yenilikçi hava çözme teknolojisidir. Parçacıklar etrafındaki akışın hidrolik özellikleri ve diğer parçacıklar arası kuvvetler nedeniyle parçacıklar, birbirlerine göre aynı göreceli konumu koruyarak bir bölge olarak yüzerler. Bu bölge yüzdükçe, bölge yüzdürme bölgesinin altında oldukça temiz bir su elde edilir. Bu bölgede kalan parçacıklar ayrı veya topaklaşmış parçacıklar halinde yüzer. Ayrı yüzdürme bölgesi ile engellenmiş yüzdürme bölgesi arasında ayrı bir arayüz mevcuttur. Engellenmiş yüzdürme bölgesindeki yüzdürme hızı, katıların konsantrasyonunun ve bunların durumunun bir fonksiyonudur. Yüzdürme devam ettikçe silindirin üst kısmında sıkıştırma-yüzdürme bölgesinde sıkıştırılmış bir parçacık tabakası oluşmaya başlar. Bu bölgedeki parçacıklar artık görünüşe göre parçacıklar arasında fiziksel temasın olduğu bir yapı oluşturuyor. Parçacıklar arasındaki fiziksel etkileşimin kuvvetleri özellikle güçlüdür. Çamur yoğunlaştırmaya yönelik bir yüzdürme sisteminin tasarımında, taşıma oranının belirlenmesi üç faktöre dayanmalıdır: (a) ayrı yüzdürme bölgesinde serbest yüzdürme için gereken alan (b) su ve çamur arasındaki arayüzün yüzme hızına bağlı olarak ihtiyaç duyulan alan ve (c) yüzdürülmüş çamurun sıkıştırma bölgesinden çekilme hızıdır.

Sıkıştırma yüzdürmesi için alan gereksinimi aşağıdaki yöntemle hesaplanabilir. Başlangıçta bir süspansiyonun yüzdürülmesi gözlemlenir. Arayüzün yükselme hızı bu durumda eğriye bir teğetin eğimine eşit olur. Prosedüre göre yüzdürme kalınlaşması için kritik alan Eşitlik (38) verilmektedir:

$$A_s = \frac{Q(T_u)}{H_0} \quad (38)$$

Burada; Q: giriş akış hızı (m^3s^{-1}); A_s : istenen çamur kıvamına (m^2) ulaşmak için gereken yüzey alanı; T_u : istenen çamur kıvamına (s) ulaşmak için gereken süre ve H_0 : testteki yüzen çamurun yüksekliğidir (m).

11.6. Tasarım, İşletim ve Performans

11.6.1. Operasyonel Parametreler

Çözünmüş hava yüzdürme üniteleri tipik olarak hava/katı oranı, hidrolik yükleme hızı (veya taşma oranı), hava basıncı, atık su geri dönüşümü, katı madde yükleme vb. temel alınarak tasarlanır (16). Havanın yoğunluğu yaklaşık $0,08 \text{ lb(ft}^3\text{)}^{-1}$ 'tür. Hem hava akış hızı hem de içeri giren askıda katı madde yükü bilindiğinde, hava-katı oranı da bilinir;

$$A/S = \frac{0.08Q_a}{w} = \frac{dQ_a}{w} \quad (39)$$

Burada; d: hava yoğunluğu; Q_a : hava akış hızı ve w: içeri giren askıda katı madde yüküdür. Hava-katı oranı önemlidir çünkü çamur yükselme oranını etkiler. Belirli bir uygulama için gerekli olan hava/katı oranı, öncelikle çamur hacim indeksi (ÇHİ) gibi çamurun özelliklerinin bir fonksiyonudur. Hidrolik yükleme oranı (taşma oranı), yüzdürme tankındaki akış hızının sıvı yüzey alanına bölünmesiyle elde edilir ve yeterince kontrol edilmelidir. Yüzdürmede hava basıncı önemlidir çünkü hava doygunluğunu veya oluşan hava kabarcıklarının boyutunu belirler. Katı madde konsantrasyonunun derecesini ve karışık sıvı kalitesini etkiler. Genel olarak, basınç veya hava akışındaki bir artış, daha yüksek yüzen katı konsantrasyonları ve daha düşük bir atık su askıda katı konsantrasyonu üretir. Bununla birlikte, çok fazla hava flok parçacıklarını parçalama eğiliminde olacağından bir üst sınır vardır. Arıtılmış atık suyun geri dönüşümü ile daha fazla sıvı olduğu için daha fazla miktarda havanın çözülmesine olanak sağlar ve besleme çamurunu seyreltir. Seyreltme, parçacık girişiminin ayırma hızı üzerindeki etkisini azaltır. Bir atmosfer basıncında salınan gaz veya hava aşağıdaki eşitliklerden tahmin edilebilir;

$$C_g = \frac{C_{gs}(FP - 14.7)}{14.7} \quad (40)$$

$$C_g = \frac{C_{gs}(f)(P - 14.7)}{14.7} \quad (41)$$

$$C_a = \frac{C_{as}(FP - 14.7)}{14.7} \quad (42)$$

$$C_a = \frac{C_{as}(f)(P - 14.7)}{14.7} \quad (43)$$

Burada; C_g : bir atmosferik basınçta salınan gaz (mg^{-1}); C_{gs} : atmosferik koşullarda gaz doygunluk konsantrasyonu (mg/L); C_a : 1 atm basınçta salınan hava (mgL^{-1}); C_{as} : atmosferik koşullarda hava doygunluk konsantrasyonu koşullar (mgL^{-1}); P: hava çözme tankındaki mutlak basınç (psig); F: sistem gazı çözme verimliliği (0,5–1,0) ve f: sistem gazı çözme verimliliğidir (0,167–1,0).

Tablo-3. Çözünmüş Hava Yüzdürmesi Temel İşlemi ve Performansı (18).

İşletme Parametreleri	Aralık
Katı Yükleme, lb kuru katı/sa/ft ²	
Kimyasal madde ile	2-5
Kimyasal maddesiz	1-2
Alıkonma süresi (dak)	3-60
Hava Katı Oranı	0.01-0.1
Kalınlık (inç)	1-24
Tank Basıncı (psi)	25-70
Geri Döngü Oranı (% giriş akışı)	5-50
Hidrolik yükleme hızı (gpd/ft ²)	2880-7200
Katı arıtım Verimi (%)	
Yüzdürme katkı maddesi ile	95
Yüzdürme katkı maddesiz	50-80
Yüzen katı konsantrasyonu	2-10
Yağ ve gres arıtım verimi (%)	
Yüzdürme katkı madde ile	85-99
Yüzdürme katkı maddesiz	60-80

11.6.2. Giriş Parametrelerinin Belirlenmesi

Yüzdürme havuzu tasarımına başlamadan önce, aşağıdaki bilgiler elde edilmelidir (14, 18, 19);

- Atıksu Debisi (Q): Atıksuyun miktarı (m³/h veya m³/gün).
- Kirlilik Yüğü: Arıtılması gereken kirleticilerin türü ve konsantrasyonu (mg/L).
- Askıda Katı Madde Miktarı (AKM)
- Su Özellikleri: pH, sıcaklık, viskozite gibi özellikleri.
- Arıtma Verim Hedefi: Kirletici giderim yüzdesi (%).

Hava-Su Oranının Hesaplanması: Hava-su oranı (H/K), havuz tasarımı için önemli bir parametredir. Tipik H/K Oranı: 0.02–0.06 kg hava/kg katı madde arasındadır.

Havuz Boyutlarının Hesaplanması: Havuz boyutları, aşağıdaki adımlarla belirlenir:

a. Yüzey Yükleme Hızı (YYH) (Surface Loading Rate, SLR): Yüzey yükleme hızı, atıksuyun yüzey alanına göre debisini ifade eder. Tasarım için YYH değerleri 5–10 m³/m²·sa arasındadır.

$$A = \frac{Q}{YYH} \quad (44)$$

Burada; A: havuz yüzey alanı (m²); Q: atıksu debisi (m³/sa) ve YYH: yüzey yükleme hızıdır (m³/m²sa).

b. Havuz Hacmi: Havuz hacmi, suyun sistemde ne kadar süre kalması gerektiğine (hidrolik bekleme süresi) bağlıdır:

$$V = Q \cdot t \quad (45)$$

Burada; V: havuz hacmi (m³) ve t: hidrolik bekleme süresidir (sa). Tipik bekleme süresi ÇHY için 20–40 dakika arasındadır

c. Havuz Derinliği: Havuz derinliği genellikle 2–3 metre olarak tasarlanır. Yüzey alanı ve hacim hesaplarından sonra derinlik şu şekilde bulunur:

$$H = \frac{V}{A} \quad (46)$$

Burada; H: havuz derinliğidir (m).

Çözünmüş hava yüzdürme sistemlerinde arıtma verimini yükseltmek üzere çeşitli kimyasal maddeler kullanılmaktadır. Çözünmüş hava yüzdürme sistemlerinin (ÇHY) iki çeşidi mevcuttur.

1-Geri devirsiz çözünmüş hava yüzdürme sistemleri

2-Geri devirli çözünmüş hava yüzdürme sistemleri

Tam viskoz bir sıvı için maksimum kabarcık hacmi, direnç katsayısı C_D ve Reynolds sayısı N_{Re} için verilen eşitlikler yardımıyla bulunabilir;

$$N_{Re} = 2rv\rho_{su}/\mu \quad (47)$$

$$C_D = 8r(\rho_{gaz} - \rho_{su})g/3v^2\rho_{su}^2 \quad (48)$$

Burada; r kabarcık yarıçapı (cm); v gaz kabarcığının yükselme hızı (cm/dak); g yerçekimi ivmesi (cm/sn²); μ sıvının viskozitesi (kg·m⁻¹·s⁻¹) ve ρ sıvının yoğunluğudur (g/cm³).

$$N_{Re}^2 C_D = 32 r^3 \rho_s (\rho_g - \rho_s) g / 3 \mu^2 \quad (49)$$

Sıvı olarak su, gaz olarak hava seçilirse;

$$\rho_s = 1 \text{ g/cm}^3; g = 10^3 \text{ cm/s}^2; \mu = 10^{-3} \text{ kg/m.s}; \rho_h - \rho_s = -1 \text{ dir.}$$

$$N_{Re}^2 C_D = 1010r^3 \quad (50)$$

Sudaki katı maddelere bağlı olarak hava/katı madde parametresinin proses verimi ile ilişkisi;

$$A = QC_s \left[f \left(\left(\frac{P}{14.7} \right) + 1 \right) - 1 \right] \quad (51)$$

Burada; A: atmosferik basınçta açığa çıkan gaz (lb/gün); f: atıksudaki gazın çözünürlüğü/suda gazın çözünürlüğü (0,5); Q: basınçlandırılmış debi; P: basınç tankının içindeki basınç (psig) ve C_s : atmosferik koşullarda gazın çözeltideki doyumluk konsantrasyonudur.

Geri devirsiz sistemler için:

$$a_s = \frac{A}{S} = C_s \left[f \left(\left(\frac{P}{14.7} \right) + 1 \right) \right] / X_0 \quad (52)$$

$$A/S = \frac{4.29\beta(fC_{os,t,sp}P - C_{os,a,sp}P_a)}{P_s[X_i]}$$

Geri devirli sistemler:

$$a_s = \frac{A}{S} = RC_s \left[f \left(\left(\frac{P}{14.7} \right) + 1 \right) \right] / QX_0 \quad (53)$$

Burada; R: basınçlandırılmış geri devir debisi; Q: atıksu debisi; A/S: hava/katı madde oranı (kütle/kütle) ve X_0 : giriş suyundaki ortalama askıda katı madde konsantrasyonudur (mg/L).

$C_{os,a,sp}$ 'nin flotasyon tankının geçerli ortam sıcaklığında standart basınçta doymuş çözünmüş oksijen konsantrasyonu, $C_{asw,t,sp}$, atık suyun sıcaklığına karşılık gelen standart basınç P_s 'de doymuşluk tankındaki atık suda çözünmüş havanın doygunluk konsantrasyonu, f doygunluk kesri (0.5-0.8), P tanktaki basınç, $C_{as,t,sp}$, atık suyun sıcaklığına eşit sıcaklığa karşılık gelen standart basınçta musluk suyundaki çözünmüş havanın doygunluk konsantrasyonudur. $C_{as,t,sp}$, oksijen için karşılık gelen değerden ($C_{os,t,sp}$), $C_{os,t,sp}$ 'nin $(28.84)/[0.21(32)] = 4.29$ ile çarpılmasıyla elde edilebilir; burada 28.84 havanın moleküler kütlesi, 0.21 havadaki oksijenin mol kesri ve 32 oksijenin moleküler ağırlığıdır.

Hava Kabarcık Sistemi Tasarımı:

a. Hava Giriş Sistemi: ÇHY için havanın çözünmesi için basınçlı sistemler kullanılır. Tipik çalışma basıncı 4-6 bar arasındadır.

b. Kabarcık Boyutu: Kabarcık boyutları genellikle 20–50 mikron arasında hedeflenir. Küçük kabarcıklar, daha iyi partikül tutunması sağlar.

Köpük Toplama Sistemi: Yüzeyde biriken köpüklerin sürekli uzaklaştırılması için mekanik sıyrıcılar tasarlanır. Köpük toplama kanalları, havuzun kenarlarında yer alır ve eğimli bir yüzey ile sıyrıcılar desteklenir.

11.6.2. Kimyasal Arıtma

Bazı atıksuları arıtmak için çözünmüş hava yüzdürmesi işleminden önce kimyasal ön arıtmanın kullanılması gerekir (20, 21, 22). Kimyasal koşullandırmanın kullanılması gerekliliği normal olarak;

(a) Atık akışı akışında yağ veya gres maddesinin yüksek derecede emülsifikasyonu, dolayısıyla emülsiyonun parçalanması ve yağı veya gresi absorbe etmek için bir topak oluşturma gerekliliği;

(b) Ham sudaki stabil kolloidlerin yüksek konsantrasyonu, dolayısıyla flok oluşumu için kolloidlerin stabilitesini bozma gerekliliği ve

(c) Sıvı çamur akışında ince bölünmüş küçük askıda katı maddeler, dolayısıyla parçacık boyutunun artırılması veya parçacıkların daha hidrofobik hale getirilmesi gerekliliğidir.

Parçacık boyutunun artırılmasının ayırma hızını arttırdığı bilinmektedir. Yüzdürme işleminden önce partikül büyümesini arttırmanın bir yolu da flokülasyon, kimyasal şartlandırmanın kullanıldığı yüzdürme prosesinin etkinliğine katkıda bulunur. Yüzdürme yardımcıları olarak kullanılan yaygın kimyasal madde arasında alümin, demir klorür, inorganik polimerler ve organik polimerler bulunur. Parçacık boyutunun arttırılması, yükselen hava kabarcıklarının tutulmasını kolaylaştırır. Bazı organik kimyasal maddeler, katı faz (askıda madde), gaz fazı (hava) ve sıvı faz (su veya atık su) olmak üzere üç fazın yüzey özelliklerini değiştirerek, giriş akışındaki askıda katı maddelerin yüzdürmesini arttırır. Yüzey özelliklerindeki bu değişiklikler, mevcut bir veya daha fazla arayüzey geriliminde değişikliklere ve ardından askıdaki maddenin yapışmasında ve çözünen maddelerin hava kabarcıklarına adsorpsiyonunda iyileşmeye neden olur.

11.7. Yüzdürme-Flotasyon Tasarım Örnekleri

Örnek 1.

Bir flotasyon ünitesinin tasarımında kullanılacak hava-katı oranı A/S'yi elde etmek için bir laboratuvar deneyi yapılır. Basınç göstergesi 276 kN/m²'yi gösterir ve flotasyon silindirindeki çamur ve suyun sıcaklığı 20°C'dir. Barometrik basınç 100,6 kN/m²'dir. Çamurdaki toplam katı madde miktarı 10.000 mg/L'dir ve β başlangıçta 0,95 olarak belirlenmiştir. A/S oranını belirleyin.

Çözüm:

Standart barometrik basınç = 101,33 kN/m²

$C_{os,t,sp}$ 20°C'de = $C_{os,a,sp}$ 20°C'de = 9,2 mg/L

$$A/S = \frac{4.29\beta(fC_{os,t,sp}P - C_{os,a,sp}P_a)}{P_s[X_i]} = \frac{4.29(0.95)[(1)(9.2)(276,000 + 100,600) - 9.2(100,600)]}{101,330(10000)} = 0.01$$

Örnek 2.

Aktif çamur sıvısının 3.000 mg/L'den %4'e flotasyon kalınlaştırıcısı kullanılarak kalınlaştırılması istenmektedir. Bir laboratuvar çalışması, bu tasarım için 0,010'luk bir A/S oranının optimum olduğunu göstermiştir. Subnatant akış hızının 8 L/m²-dak olduğu belirlenmiştir. Barometrik basıncın 101,33 kN/m² standardı olduğu ve tasarım sıcaklığının 20°C olduğu varsayılmıştır. $f = 0,5$; $\beta = 0,95$ olduğunu varsayın. Çamur akış hızı 400 m³/gün'dür. Kalınlaştırıcıyı geri dönüşümlü ve geri dönüşümsüz olarak tasarlayın.

Çözüm:

(a) Geri döngüsüz:

$$A/S = \frac{4.29\beta(fC_{os,t,sp}P - C_{os,a,sp}P_a)}{P_s[X_i]}$$

$$0.010 = \frac{4.29(0.95)[(0.5)(9.2)P - 9.2(100,330)]}{101,330(3000)} = 264,428.82 \text{ N/m}^2$$

Subnatanttaki katıların ihmal edilebilir düzeyde olduğu varsayıldığında, yüzen maddedeki katılar = 3.0 (400) = 1200 kg/gün

$$4\% \text{ katı} = 40,000 \text{ mg/L} = 40 \text{ kg/m}^3$$

$$\text{Akış yüzdürme hızı, } Q_u = \frac{1200}{40} = 30 \text{ m}^3/\text{gün}$$

$$\text{Alt faz akış debisi, } Q_e = 400 - 30 = 370 \text{ m}^3/\text{gün}$$

$$8 \text{ L/m}^2\text{dak} = 8(10^3) \text{ m}^3/\text{m}^2\text{dak}$$

$$\text{Alt faz akış alanı, } A_s = \frac{370}{8(10^{-3})(60)(24)} = 32.12 \text{ m}^2$$

(b) Geri döngülü: Aynı 364.758,82 N/m² mutlak çalışma basıncını kullanın

Not: Bu örnek geri dönüşümün hiçbir işe yaramadığını göstermektedir. Taşma alanını artırır ve geri dönüşüm için ek borulamaya ihtiyaç duyar.

$$\frac{A}{S} = \frac{4.29R\beta(fC_{os,t,sp}P - C_{os,a,sp}P_a)}{P_s[X_i]} = \frac{4.29(R)(0.95)[(0.5)(9.2)(364,758.82) - 9.2(101,330)]}{101,330(3000)}$$

$$\rightarrow R = 1$$

$$\text{Alt faz akış alanı, } A_s = \frac{2(400) - 30}{8(10^{-3})(60)(24)} = 66.84 \text{ m}^2$$

Örnek 3.

Bir gıda işleme tesisi, atıksuyundaki yağ ve askıda katı maddeyi (AKM) flotasyon yöntemiyle gidermek istemektedir. Atıksu akışı 600 m³/gün, yağ ve gres (Y&G) konsantrasyonu 450 mg/L, askıda katı madde (AKM) konsantrasyonu 700 mg/L olarak ölçülmüştür.

Flotasyon sisteminde havasızlaştırılmış suyun (doymun su) %20'si geri devir yapılacaktır. Hava-su karışımında suya verilen hava oranı 0.04 m³ hava/m³ su olarak belirlenmiştir.

1. Gerekli flotasyon ünitesi yüzey alanı kaç m² olmalıdır? (Yüzey yükü 8 m³/m².saat olacak şekilde)
2. Flotasyon sisteminde üretilmesi gereken toplam hava miktarı nedir?
3. Atıksudan %85 yağ ve %90 AKM giderildiğinde çıkış suyundaki kirlilik değerleri kaç mg/L olur?

Çözüm:

$$Q = 25 \text{ m}^3/\text{sa}; A = \frac{Q}{Y_{\text{yüzey}}} = \frac{25}{8} = 3.125 \text{ m}^2$$

Flotasyon ünitesinin en az 3.2 m² yüzey alanına sahip olması gerekir.

1. Flotasyon sisteminde gerekli hava miktarı

$$Q_{\text{geri devir}} = 600 \times 0.2 = 120 \text{ m}^3/\text{gün} = 5 \text{ m}^3/\text{sa}; V_{\text{hava}} = Q_{\text{geri devir}} \times R_{A/S}$$

$$= 5 \times 0.04 = 0.2 \text{ m}^3/\text{sa}$$

Flotasyon sisteminde dakikada yaklaşık 3.3 L hava verilmelidir.

2. Yağ ve Gres –AKM giderimi:

$$Y_{G_{\text{çıkış}}} = Y_{G_{\text{giriş}}}(1 - \eta) = 450 \times (1 - 0.85) = 67.5 \text{ mg/L}$$

$$AKM_{\text{çıkış}} = AKM_{\text{giriş}}(1 - \eta) = 700 \times (1 - 0.90) = 70 \text{ mg/L}$$

Örnek 4.

Bir et işleme tesisi, yüksek yağ ve askıda katı madde (AKM) içeren atıksuyunu flotasyon yöntemiyle arıtmak istemektedir. Atıksu akışı 800 m³/gün, giriş suyundaki yağ ve gres (YG) konsantrasyonu 500 mg/L, AKM konsantrasyonu 850 mg/L olarak ölçülmüştür. Flotasyon sistemi, basınçlı hava ile çözünmüş hava flotasyonu prensibine göre çalışmaktadır. Basınçlandırma işlemi 450 kPa (4.5 atm) basınç altında yapılmaktadır ve doygunluk verimi %85 olarak bilinmektedir. Hava-su karışımında suya çözünen hava miktarı Henry Yasasına göre hesaplanacaktır. Henry yasası suyun 25°C sıcaklıkta oksijen için çözünürlüğünün 40 mg/L.atm olduğunu belirtmektedir.

1. Basınçlandırma tankında çözünen toplam hava miktarı (mg/L) nedir?
2. Flotasyon sisteminde her 10 mg/L yağ için 1 mg/L hava gerektiği varsayılırsa, sistemde minimum çözünmüş hava konsantrasyonu yeterli midir?
3. Flotasyon sonrası çıkış suyundaki YG ve AKM konsantrasyonları ne olur? (Yağ için %92, AKM için %88 giderimle)

Çözüm:

1. Basınçlandırma tankında çözünen hava miktarı:

$$C = H \times P \times \eta = 40 \times 4.5 \times 0.85 = 153 \text{ mg/L}$$

2. Flotasyon için her 10 mg/L yağ için 1 mg/L hava gerektiği verildiğine göre;

$$C_{\text{hava,min}} = \frac{C_{\text{YG}}}{10} = \frac{500}{10} = 50 \text{ mg/L}$$

3. $YG_{\text{çıkış}} = YG_{\text{giriş}}(1 - \eta) = 500(1 - 0.92) = 40 \text{ mg/L}$

- 4.

$$AKM_{\text{çıkış}} = AKM_{\text{giriş}}(1 - \eta_{\text{AKM}}) = 850(1 - 0.88) = 102 \text{ mg/L}$$

Referanslar

1. American Water Works Association Research Foundation. (1991). *Mixing in coagulation and flocculation*. AWWARF.
2. Corbitt, R. A. (1990). *The standard handbook of environmental engineering* (pp. 6.92, 9.25). McGraw-Hill.
3. Çevre ve Orman Bakanlığı & Süleyman Demirel Üniversitesi. (2009). *Çevre görevlisi eğitimi ders notları: Su ve atıksu arıtımında ileri arıtma teknolojileri – Arıtılmış atıksuların geri kullanımı*. Ankara.
4. Dongshin, B. (2003). *Dissolved air flotation* (Technical report). Dongshin.
5. Droste, R. L. (1997). *Theory and practice of water and wastewater treatment* (pp. 384–415). John Wiley & Sons.
6. Eckenfelder, W. W., Jr. (1989). *Industrial water pollution control* (pp. 84–110). McGraw-Hill.
7. Forstner, U., Murphy, R. J., & Rulkens, W. H. (Eds.). (1997). *Environmental engineering: Biological and chemical treatment*. Springer-Verlag.
8. Fahey, E. (2001). Pilot scale demonstrations and full scale operation of potable water flotation filtration plants (Master's thesis). Lenox Institute of Water Technology.
9. Filibeli, A. (2013). *AAT işletmecileri için el kitabı*. Çevre, Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı. <https://webdosya.csb.gov.tr>
10. Krofta, M., Miskovic, D., Shammas, N., & Burgess, D. (1994). Pilot scale applications of a primary secondary flotation system on three municipal wastewaters. In *Specialist conference on flotation processes in water and sludge treatment* (pp. xx–xx). Orlando, FL.
11. Krofta, M., & Wang, L. K. (2000). *Flotation engineering* (1st ed., Technical Manual No. Lenox/1-06-2000/368). Lenox Institute of Water Technology.
12. Kumar, I., & Eustance, W. E. (1988). *Flotation processes* (Technical Report No. LIR 03-88-284). Lenox Institute of Water Technology.
13. Wang, L. K., Hung, Y.-T., & Shammas, N. K. (Eds.). (2005). *Physicochemical treatment processes* (Vol. 3). Humana Press.
14. Nickols, D., & Grossley, I. A. (2003). *The current status of dissolved air flotation in the USA* (Technical report). Hazen and Sawyer.
15. Orman ve Su İşleri Bakanlığı Su Yönetimi Genel Müdürlüğü & Yıldız Teknik Üniversitesi. (2013). *Su arıtma tesislerinin tasarım ve işletme esasları*. Ankara.
16. Reynolds, T., & Richards, P. A. (1982). *Unit operations and processes in environmental engineering* (2nd ed.). PWS Publishing Company.
17. Shammas, N., & Krofta, M. (1994). A compact flotation–filtration tertiary treatment unit for wastewater reuse. In *Water reuse symposium* (pp. 97–109). AWWA.
18. Wang, L. K. (1982). *Removal of extremely high color from water containing trihalomethane precursor by flotation and filtration* (Report No. PB83-240374). US Dept. of Commerce, National Technical Information Service.
19. Wang, L. K. (1985). *Theory and applications of flotation processes* (Report No. PB 86-194198/AS). US Dept. of Commerce, National Technical Information Service.
20. Wang, L. K. (1989). Reduction of color, odor, humic acid, and toxic substances by adsorption, flotation, and filtration. In *Annual meeting of American Institute of Chemical Engineers* (P926-08-89-20), Philadelphia, PA.
21. Wang, L. K., Shammas, N. K., Selke, W. A., & Aulenbach, D. A. (Eds.). (2010). *Flotation technology* (Vol. 12). Humana Press. <https://doi.org/10.1007/978-1-60327-133-2>
22. Wu, B. C. (1982). Separation of organics and inorganics from water by bubble separation process (Master's thesis No. LIR/MS-1982/Wu). Lenox Institute of Water Technology.

12. ADSORPSİYON

Adsorpsiyon temel işlemi bir yüzey ve ara kesit üzerinde maddenin birikerek konsantrasyonunun arttırılması veya gaz fazında çözünmüş halde bulunan maddelerin katı bir yüzey üzerinde kimyasal veya fiziksel kuvvetlerle tutunmaları temel işlemidir(2). Adsorpsiyon, gözenekli malzemelerin yüzeyini kullanarak sudaki kirleticileri çeker ve yüzeyinde sabitler, böylece bu kirleticileri su kütlesinden ayırır. Adsorpsiyon, bir adsorban kullanılarak belirli maddelerin bir çözeltiden bağlanması ve uzaklaştırılması işlemidir. Aktif karbon, çok çeşitli organik bileşikleri adsorbe etme yeteneğinin yanı sıra ekonomik kullanım fizibilitesi nedeniyle su, evsel atık su ve organik endüstriyel atık suların arıtımında en yaygın kullanılan adsorbandır. Su arıtımında, hoş olmayan tat, koku ve renge neden olan organik bileşiklerin uzaklaştırılması için aktif karbon kullanılır. Gelişmiş atık su arıtımında aktif karbon, organik bileşikleri adsorbe etmek için kullanılır ve endüstriyel atık su arıtımında, toksik organik bileşikleri adsorbe etmek için kullanılır. Genellikle su ve atık su arıtımında karbon adsorpsiyon kolonu uygulamasında granüler formda kullanılır, ancak aynı zamanda atık su arıtımında toz aktif, karbonla aktif çamur prosesinde toz formda da kullanılır. Adsorpsiyon, absorpsiyondan (emilim) farklıdır. Absorpsiyon, bir maddenin başka bir madde tarafından bütünüyle ve eşit şekilde dağıtılarak emilmesi anlamına gelir. Buna karşılık, adsorpsiyon yalnızca yüzeyde gerçekleşir ve adsorbat yalnızca adsorbanın yüzey tabakasına tutunur. Adsorpsiyon, işlemi sırasında yüzeyde tutulan maddeye adsorbat, tutan maddeye adsorban denir.

Adsorpsiyon, atıksuların arıtımında organik ve inorganik kirleticilerin sudan uzaklaştırılmasında oldukça etkili bir yöntemdir. Aşağıda adsorpsiyonun sıkça kullanıldığı atıksu türlerinden bazıları verilmiştir (1):

1. Endüstriyel Atıksular
 - a. Tekstil Endüstrisi: Boya ve ağır metallerin giderilmesinde kullanılır. Özellikle boyar maddelerin uzaklaştırılmasında aktif karbon gibi adsorbanlar etkilidir.
 - b. Petrokimya Endüstrisi: Petrol türevleri, fenoller ve uçucu organik bileşiklerin (VOC'ler) gideriminde
 - c. Metal Kaplama Endüstrisi: Ağır metallerin (ör. kurşun, cıva, kadmiyum) adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılması
2. Evsel Atıksular
 - a. Fosfor ve Azot Giderimi: Özellikle gelişmiş arıtma sistemlerinde fosfor ve amonyak gibi besin maddelerinin adsorpsiyonla tutulmasıdır.
 - b. Koku ve Renk Giderimi: Organik kirleticiler ve kötü kokuların arıtılmasında.
3. Tarım ve Gıda Endüstrisi Atıksuları
 - a. Pestisit ve herbisitlerin sudan uzaklaştırılmasında.
 - b. Gıda üretimi sırasında oluşan organik yüklerin ve yağların gideriminde.
4. Madencilik Atıksuları: Asidik maden drenajındaki ağır metallerin (ör. bakır, çinko, demir) giderilmesinde.
5. İlaç Endüstrisi: İlaç ve farmasötik ürünlerin parçalanmamış kalıntılarının sudan uzaklaştırılmasında.
6. Tehlikeli Atıksular: Poliklorlu bifeniller (PCB'ler), dioksinler gibi toksik bileşiklerin arıtılmasında.

Adsorpsiyon, düşük konsantrasyonlardaki kirleticilerin etkin bir şekilde uzaklaştırılmasında avantajlıdır (2).

Adsorpsiyon; fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak gerçekleşir (3):

1. Fiziksel Adsorpsiyon: Yeni kimyasal bağların oluşumundan daha çok van der Waals bağları veya ikincil Valens kuvvetlerini içermektedir. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyona “Van der Waals Adsorpsiyonu” da denmektedir. Fiziksel adsorpsiyon tersinirdir, ancak fiziksel adsorpsiyonda, adsorplanan moleküllerin adsorban yüzeyinde hareket etmesi için belirli bir potansiyel engelini aşması gerekmektedir.
2. Kimyasal Adsorpsiyon: Adsorban ile adsorbat arasındaki elektron aktarımıyla oluşan, aralarında kimyasal bağların olduğu adsorpsiyondur. Kimyasal adsorpsiyon spesifik ve fiziksel adsorpsiyondakinden daha güçlü kuvvetler tarafından gerçekleşmektedir. Kimyasal adsorpsiyon işlemleri belirli bir aktivasyon enerjisi ile karakterize edilmekte; bu yüzden ancak belirli bir minimum sıcaklık üzerindeki sıcaklıklarda reaksiyon hızlı gerçekleşmektedir.
3. Biyolojik Adsorpsiyon: Bir adsorban üzerindeki mikroorganizmalar tarafından çözeltideki anyon ve katyonların alıkonması ve biyolojik degradasyonunun gerçekleşmesi biyolojik adsorpsiyon olarak tanımlanmaktadır. Biyolojik adsorpsiyonda, bir inert madde üzerinde mikroorganizmaların taşınmasına bağlı olarak fiziksel adsorpsiyon ve biyolojik degradasyon birlikte gerçekleşmektedir. Sıcaklık sınırı ve adsorpsiyon ısısı biyolojik adsorpsiyonu etkilemektedir.

Tablo 1. Adsorpsiyona etki eden faktörler (11).

Adsorbanın özellikleri	Adsorbatın Özellikleri	Ortamin özellikleri
Adsorbanın yüzey alanı Adsorbanın tane boyutu Gözenek yapısı ve boyutu Adsorbanın miktarı Adsorbanın yüzey özellikleri	Sıvı içindeki çözünürlüğü Moleküler büyüklüğü Moleküler yapısı Sıvı içindeki kirletici konsantrasyonu	Sıcaklık pH Zaman Ortamdaki diğer çözünmüş maddeler
Kütle transfer mekanizmaları		
1. Çözünmüş maddenin, çözücünden sıvı film tabakasına veya adsorban katı çevresindeki sınır tabakaya doğru hareketi 2. Sıvı film içindeki çözünmüş madde difüzyonu 3. Çözünmüş maddenin adsorban üzerinde adsorpsiyonu 4. Adsorban katı içindeki gözenekler içinde çözünen maddenin difüzyonu		

Adsorpsiyon sürecinde kütle transfer mekanizmaları, adsorban yüzeyi ile adsorplanan madde arasında gerçekleşen taşınım süreçlerini açıklar. Bu mekanizmalar, adsorpsiyon hızını ve verimliliğini belirleyen temel faktörlerdir. Adsorpsiyonun kütle transfer mekanizmaları genellikle şu aşamalardan oluşur (14):

1. Kirletici moleküller, sıvı fazdan adsorbanın dış yüzeyine taşınır (film difüzyonu).
2. Moleküller, adsorban gözeneklerine difüze olur (gözenek difüzyonu).
3. Gözenekler içinde yüzey boyunca hareket eder (yüzey difüzyonu).
4. Son olarak, yüzeyde aktif bölgelere bağlanır (kimyasal adsorpsiyon).

1. Film Difüzyonu (Sıvı Film Difüzyonu): Adsorplanacak maddenin, sıvı fazdan adsorban yüzeyine taşınması sırasında bir sıvı film tabakası içinden difüze olmasıdır. Bu süreç, sıvı ve katı yüzeyi arasındaki dirençle sınırlıdır.

2. Gözenek Difüzyonu (Parçacık İçi Difüzyon): Moleküllerin, adsorbanın gözenek yapısına girip gözenek içindeki yüzeylere doğru hareket etmesidir. Genellikle adsorpsiyonun hızını belirleyen bir diğer kritik aşamadır. Eğer gözenekler dar veya karmaşıksa, moleküllerin hareketi yavaşlar ve bu aşama hız sınırlayıcı olur.

3. Yüzey Difüzyonu: Moleküllerin, adsorbanın yüzeyine ulaştıktan sonra yüzeydeki aktif adsorpsiyon bölgelerine hareket etmesidir. Yüzey difüzyonu genellikle hızlıdır, ancak bazı durumlarda yavaş olabilir ve kütle transfer hızını etkileyebilir.

4. Kimyasal Adsorpsiyon (Reaksiyon Mekanizması): Moleküller, adsorbanın yüzeyine ulaştıktan sonra yüzeydeki aktif merkezlere bağlanır. Bu aşamada fiziksel kuvvetler (van der Waals) veya kimyasal bağlar (iyonik, kovalent) oluşur. Genellikle çok hızlıdır ve genelde hız sınırlayıcı değildir.

12.1. Adsorpsiyon Temel İşlemini Etkileyen Faktörler

1. Adsorbanın Yüzey Alanı: Yüksek yüzey alanına sahip adsorbanlar (örneğin, aktif karbon) daha fazla kirleticiyi tutabilir. Gözenekli yapı, daha geniş bir yüzey alanı sunarak adsorpsiyon kapasitesini artırır. Yüzey alanı, bir adsorbanın adsorplama kapasitesini etkileyen en önemli özelliklerden biridir. Katı adsorbanların adsorplama kapasitesi genellikle spesifik yüzey alanıyla doğru orantılıdır, yani yüzey alanının artmasıyla adsorpsiyon artar. Gözeneksiz bir adsorbanın yüzey alanı, parçacık boyutu azaldıkça hızla artar, ancak aktif karbon gibi oldukça gözenekli bir adsorban için, iç mikro gözenek yapısında çok fazla yüzey alanı bulunur; toplam yüzey alanı parçacık boyutundan nispeten bağımsızdır. Aktif karbondaki gözenek boyutu dağılımı, mikro gözeneklerin spesifik yüzeyin büyük bir kısmına katkıda bulunduğunu ve bunların çoğunun moleküler boyutlarda olduğunu gösterir.

2. Adsorban Boyutu: Adsorbata (çözünen maddeye) erişilebilen yüzey alanı, çözünen madde moleküllerinin boyutuna göre belirlenir, yani büyük çözünen madde molekülleri, mikro gözeneklerin dışında tutulacaktır. Bu nedenle, daha küçük boyut aralığındaki (mikro gözenekler) büyük hacimli gözenekler, küçük molekülleri adsorbe etmek için nispeten geniş yüzey alanına sahipken, daha büyük boyut aralığındakiler (örneğin makro gözenekler), büyük moleküllerin adsorpsiyonunu etkiler.

3. Yüzey Kimyası: Adsorbanın yüzeyinde spesifik fonksiyonel grupların varlığı da adsorpsiyon sürecini etkiler. Aktivasyon işlemi sırasında aktif karbondaki kimyasal olarak emilmiş oksijenin polar yüzey gruplarının oluşumu, birçok çözünenin adsorptif kapasitesini etkiler. Asidik fonksiyonel gruplardan oluşan yüzey oksitleri, birçok organik çözünen için karbonun adsorbe etme kapasitesini azaltır; diğer yandan karbonil gruplarının yüzey oksitleri fenol ve naftalin gibi aromatik çözünenlerin adsorpsiyonunu artırır. Karbon aktivasyonu işlemi sırasında oluşan farklı fonksiyonel gruplar büyük ölçüde sıcaklık tarafından belirlenir.

4. Çözünürlük: Sulu çözeltilerde aktif karbon ile adsorpsiyon, organik çözünen maddelerin çeşitli fizyokimyasal özelliklerinden etkilenir. Çözünürlük muhtemelen adsorpsiyon kapasitesini etkileyen en önemli özelliktir. Genel olarak yüksek çözünürlük, güçlü bir çözünen-çözücü afinitesini gösterir, dolayısıyla adsorpsiyondan önce güçlü çözünen-çözücü bağının kırılması gerekliliği nedeniyle adsorpsiyonun kapsamı düşük olacaktır. Çözünen maddenin molekülü büyüdükçe çözünürlüğü azalır ve molekül adsorbanın gözeneklerine girebildiği sürece adsorpsiyonun boyutu artar.

5. Zincir Uzunluğu: Organik bileşiklerin sudaki çözünürlüğü, zincir uzunluğunun artmasıyla normalde azalır, dolayısıyla adsorplama kapasitesinde bir artış olur. Bunun nedeni, artan uzun zincirli moleküllerin dışarı atılmasının, çözünen maddenin çözücüden (su) adsorpsiyonuna yardımcı olan artan sayıda su-su bağının yeniden oluşmasına izin vermesidir. Yüzerme kapasitesi ile zincir uzunluğu arasındaki ilişki doğrusal değildir; örneğin, hidrofilik bir ana molekül için tek karbonlu bir artış adsorptif kapasitede %50'lik bir artış sağlarken, zincir uzunluğunda C6'dan C8'e iki karbonlu bir artış yalnızca %10'luk net bir artış sağlar.

6. Moleküler ağırlık: Adsorplama kapasitesi, adsorbat molekülünün moleküler ağırlığı ve boyutu arttıkça artma eğilimindedir. Bu, özellikle adsorpsiyon hızının esas olarak parçacık içi taşıma tarafından kontrol edildiği durumlar için geçerlidir. Hızlı çalkalanan kesikli reaktörler için adsorpsiyonun moleküler ağırlık ve boyuta hız bağımlılığı beklenmektedir.

7. Polarite: Karbon yüzeyinin büyük bir kısmı polar değildir veya hidrofobiktir. Sulu sistemlerde, polar olmayan çözünen maddeler aktif karbon tarafından polar çözünen maddelere göre daha hızlı ve güçlü bir şekilde adsorbe edilir. Çözünen madde polaritesinin adsorpsiyon üzerindeki etkisini tahmin etmek için genel bir kural, polar bir çözünenin daha polar olan fazı tercih etmesidir; yani, polar bir çözünen, polar bir adsorban tarafından polar olmayan bir çözücünden güçlü bir şekilde adsorbe edilecektir, ancak polar bir çözücü polar olmayan bir adsorbana tercih edecektir. Dolayısıyla çözünenlerin polaritesi arttıkça adsorpsiyonun azaldığı sonucu çıkar.

8. İyonlaşma Derecesi: Birçok organik asit türü için iyonlaşmanın artmasıyla birlikte adsorpsiyonun azaldığı gözlemlenmiştir. Bir dizi ikame edilmiş benzoik asit için adsorpsiyonun, ayrışma sabiti ile ters orantılı olarak değiştiği görülmüştür. Asit veya baz olma kapasitesine sahip bir amfoterik bileşik için maksimum adsorpsiyon, bileşiğin net sıfır yüküyle iyonize olduğu izoelektrik noktada meydana gelir. Bu nedenle adsorpsiyon nötr türler için maksimum, yüklü türler için minimumdur.

9. Adsorpsiyon Sıcaklığı: Fiziksel adsorpsiyon genellikle düşük sıcaklıkta daha etkilidir. Yüksek sıcaklıklar, fiziksel adsorpsiyonun tersine dönmesine neden olabilir (desorpsiyon). Kimyasal adsorpsiyon ise genellikle yüksek sıcaklıkta daha verimlidir.

10. pH: Çözeltinin pH değeri, adsorpsiyon kapasitesini önemli ölçüde etkiler. Ağır metal iyonları gibi kirleticilerin adsorpsiyonu, adsorbanın yüzey yüküne ve çözeltinin pH'sına bağlı olarak değişir. Örneğin, düşük pH seviyelerinde protonlama nedeniyle yüzey yükü pozitif hale gelir ve pozitif yüklü iyonların adsorpsiyonu zorlaşır.

11. İyon Gücü: Suda bulunan diğer iyonlar, adsorpsiyon sürecini etkileyebilir. Örneğin, yüksek konsantrasyonda bulunan tuzlar (Na^+ , Cl^- gibi), adsorpsiyon sitelerine rekabet ederek kirleticilerin adsorpsiyonunu azaltabilir.

12. Temas Süresi: Adsorpsiyonun etkinliği, kirleticiler ile adsorban arasında yeterli temas süresine bağlıdır. Yeterince uzun temas süresi, kirleticilerin adsorbanın yüzeyine veya gözeneklerine difüze olmasını sağlar.

12.3. Su Arıtımında Kullanılan Başlıca Adsorbanlar

Adsorpsiyon işleminde kullanılan adsorbentler, adsorplanacak maddeleri yüzeylerinde veya gözenek yapılarında tutabilen malzemelerdir. Seçilecek adsorbentin türü, adsorplanacak kirleticinin fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlıdır.

1. Aktif Karbon: Yüksek gözenekli yapısı sayesinde çok geniş bir yüzey alanına sahip olan aktif karbon, organik kirleticilerin, pestisitlerin, ilaç kalıntılarının ve renk maddelerinin uzaklaştırılmasında en yaygın kullanılan adsorbandır (6, 7).

2. Zeolit: Doğal ve sentetik zeolitler, özellikle amonyum, ağır metaller ve fosfat gibi inorganik kirleticilerin adsorpsiyonunda kullanılır. Yüksek katyon değişim kapasitesi sayesinde su arıtımında etkilidir.

3. Kil Mineralleri (Bentonit): Ağır metallerin ve organik kirleticilerin adsorpsiyonunda kullanılan kil mineralleri, geniş yüzey alanı ve katyon değişim kapasiteleri nedeniyle önemli bir adsorban olarak kabul edilir.

4. Biyokütle ve Atık Tabanlı Adsorbanlar: Tarım atıkları (pirinç kabuğu, mısır koçanı, hindistancevizi kabuğu) ve endüstriyel atıklar (uçucu kül, kırmızı çamur) gibi düşük maliyetli adsorbanlar, ağır metal ve boya gibi kirleticilerin uzaklaştırılmasında kullanılır.

5. Silika Jel: Yüksek gözenekliliğe sahip amorf silikadan yapılmış bir adsorbenttir. Uygun maliyetlidir ve kolay temin edilebilir. Hidrofilik yapısı sayesinde su moleküllerini etkili şekilde tutar.

6. Aktif Alümina: Yüksek yüzey alanına sahip, gözenekli alüminyum oksittir. Dayanıklı ve kimyasal inert yapıdadır.

7. Biyosorbanlar: Doğal kaynaklardan elde edilen biyolojik malzemeler (örneğin yosun, tarımsal atıklar, pirinç kabuğu vb.)

8. Aktifleşmiş Doğal Malzemeler: Hindistan cevizi ve fındık kabuğu, çay ve kahve atıkları vb. adsorbentlerdir.

9. Nanomalzemeler: Grafen oksit, karbon nanotüpler gibi yeni nesil malzemelerdir.

10. Polimerik Adsorbentler: Sentetik polimer yapıya sahip, gözenekli malzemelerdir. Yüksek kimyasal dayanıklılık ve gözenek boyutunun kolayca kontrol edilebilmesidir.

11. Metal-Organik Çerçeveler: Metal iyonlarının organik ligandlarla oluşturduğu gözenekli kristal yapılardır.

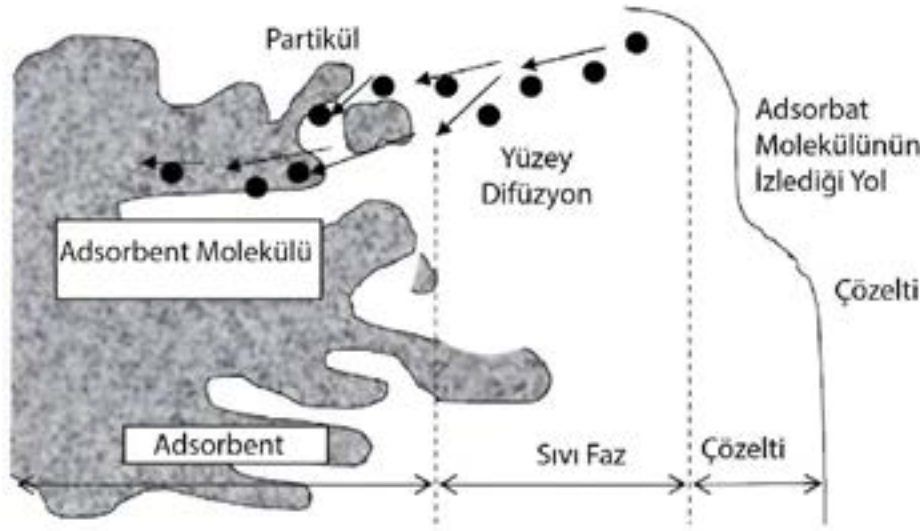
12. Karbon Nanomalzemeler: Grafen, karbon nanotüpler (CNT'ler) ve karbon nanolifler gibi karbon bazlı malzemeler.

12.3.1. Adsorbanın Rejenerasyonu-Yenileme

Adsorbentin rejenerasyonu, adsorpsiyon işlemi sırasında adsorban üzerinde biriken kirleticilerin temizlenmesi ve adsorbantın tekrar kullanılabilir hale getirilmesi için yapılan bir işlemdir. Rejenerasyon genellikle üç ana yöntemle gerçekleştirilir (10, 12):

Termal Rejenerasyon (Isı ile Rejenerasyon): Bu yöntem, adsorbent üzerinde biriken kirleticilerin sıcaklık artışıyla buharlaştırılması veya desorbe edilmesi prensibine dayanır. Adsorbent, yüksek sıcaklıklarda (genellikle 200-600°C) ısıtılır, böylece adsorbe olan kirleticiler buharlaşarak adsorbentten ayrılır. Bu işlem, özellikle gaz fazındaki kirleticiler için yaygın olarak kullanılır.

Kimyasal Rejenerasyon: Kimyasal maddeler kullanarak adsorbe olan kirleticilerin adsorbentten ayrılması sağlanır. Adsorbent, bir çözücü veya kimyasal reaktörle muamele edilir, böylece adsorbe edilen bileşikler çözünür veya kimyasal olarak ayrılır. Bu yöntem, özellikle sıvı fazındaki kirleticiler için uygundur.



Şekil 1. Adsorbent içerisinde ve yüzeyinde partikül ve film difüzyonu (2).

Vakum Rejenerasyonu: Bu yöntemde, adsorbent üzerinde biriken kirleticilerin düşük basınç altında buharlaştırılması sağlanır. Vakum altında, adsorbe edilen bileşiklerin buharlaşması ve adsorbent yüzeyinden ayrılması gerçekleştirilir.

Rejenerasyon, adsorbentin tekrar kullanılabilirliğini sağlar, ancak bazı durumlarda adsorbent kapasitesinde azalma olabilir, bu yüzden işlemin etkinliği zamanla düşebilir. Rejenerasyon sıklığı, kullanılan adsorbent türüne ve adsorbe edilen kirleticilerin özelliklerine göre değişebilir.

12.4. Adsorpsiyon İzoterm Modelleri

Adsorpsiyon işlemleri genellikle denge izotermi ile tanımlanmaktadır. Sabit bir sıcaklıkta denge basıncı veya denge derişimi ile adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı arasındaki bağlantıya adsorpsiyon izotermi denmektedir (2, 15). Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonlarda, dengeyi belirlemek amacıyla Langmuir, Freundlich, Brunauer-Emmett-Teller (BET) izotermi olmak üzere başlıca 3 matematiksel model bulunmaktadır. Bu izoterm modelleri dışında Tempkin, Dubinin-Radushkevich ve Clausius-Clapeyron izotermi de bulunmaktadır.

12.4.1.Langmuir İzoterm Modelleri: Langmuir izotermi, katı yüzeyinden uzaklaştığında moleküler etkileşim kuvvetleri zayıfladığından adsorplanan tabakanın bir molekül kalınlığında olduğu temeline dayanır. Adsorban yüzeyinde aynı enerjiye sahip belirli sayıda aktif bölge bulunduğu ve adsorpsiyonun tersinir olduğu varsayımlarına dayanır. Yüzeye adsorpsiyon hızı, yüzeyden moleküllerin desorpsiyon hızına eşit olduğunda dengeye ulaşılır. Langmuir izotermi tek tabakada adsorpsiyon olduğunu ve yüzeyin homojen olduğunu kabul eden bir izotermdir. Denge anında maksimum adsorplama miktarına ulaşılmış olunur. Langmuir denklemi;

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{(1 + K_L C_e)} \quad (1)$$

Bu eşitliğin lineer formu;

$$\left(\frac{C_e}{q_e}\right) = \left(\frac{1}{K_L}\right) + \left(\frac{a_L}{K_L}\right) C_e \quad (2)$$

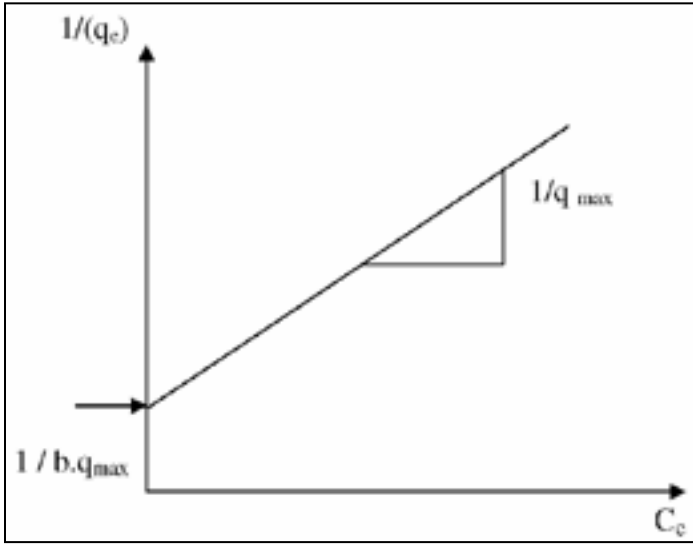
Burada; C_e : adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L); q_e : birim adsorban üzerinde adsorplanan madde miktarı (mg/g); a_L : adsorpsiyon enerjisine bağlı sabit (1/mg) ve K_L : Adsorbatın adsorptivitesine bağlı sabitidir (1/mg).

C_e/q_e 'ye karşı C_e çizilirse, kayma miktarı $1/K_L$, eğim ise a_L/K_L olur. Teorik tek tabaka adsorplama miktarı q_m sayısal olarak K_L/a_L 'ya eşittir. Langmuir izotermi homojen bir adsorpsiyon olduğu için her molekülün aktivasyon enerjisi aynıdır. Düşük konsantrasyonlarda Henry yasayı geçerli olduğu durumda C_e çok küçüktür.

Boyutlanma faktörü (R_L):

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (3)$$

R_L 'nin 0-1 arasında olması adsorpsiyonun uygun olduğunu gösterir.



Şekil 2. Langmuir adsorpsiyon izotermi lineerize şekli (2).

12.4.2. Freundlich eşitliği

Adsorban yüzeyinde adsorplanan adsorbat miktarının üstel bir fonksiyon olduğu eşitliktir. Freundlich izotermi genellikle sıvı çözeltilerden adsorpsiyon için kullanılır, ancak gazlar içinde kullanılması mümkündür. Freundlich izotermi yaklaşımlara dayanmakta ve Langmuir adsorpsiyon izotermi lineerize edilmiş toplamı olarak düşünülebilmektedir. Gazın hacmi yerine çözülmüş maddenin konsantrasyonu yer alır ve eşitlik, sıvıdan katı yüzeye adsorpsiyon için düzenlenir;

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4)$$

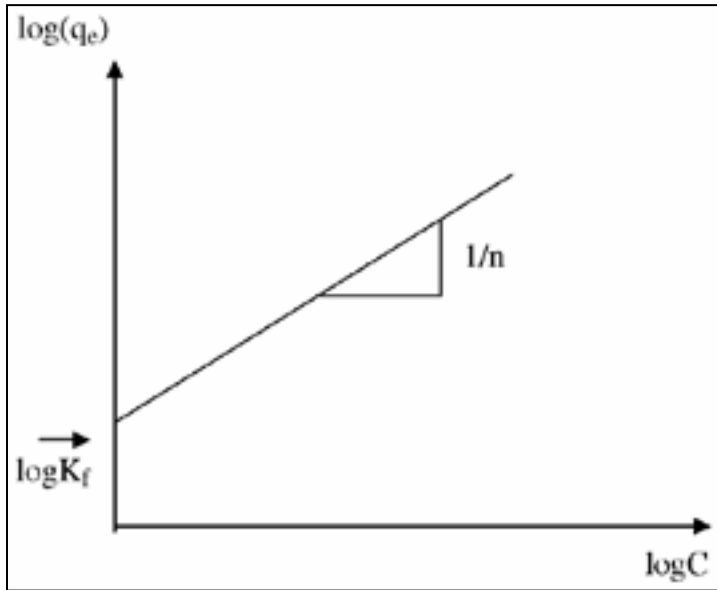
$$\log q_e = \log K_F + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_e \quad (5)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_e \quad (6)$$

Burada; q_e : birim adsorban ağırlığı başına adsorplanan adsorbat miktarı (mg/g); C_e =adsorpsiyondan sonra çözeltideki adsorbat miktarının denge derişimi (mg/L); K_F : Freundlich sabiti, adsorpsiyon kapasitesi; $1/n$: heterojenlik faktörü ve n : adsorpsiyon yoğunluğudur ($1 < n < 10$ ise adsorpsiyon uygundur.)

$\log q_e$ 'ye karşılık gelen $\log C_e$ çizilirse kesme noktası $\log K_F$, eğim ise $1/n$ olur. Bu eşitlikten de anlaşıldığı gibi Freundlich izotermi heterojen sistemlerde kullanılmaktadır.

Freundlich izotermi modeli de ana fikir olarak Langmuir izoterm modelinden yola çıkılarak bazı varsayımlar ve düzenlemeler yapılarak yukarıda belirtilen eşitlik elde edilmiştir. Bu eşitlik Langmuir eşitliğinden farklı olarak düşük konsantrasyonlarda Henry yasasını uygulamaz ve dengeden sonra tam sabit bir adsorbat değeri elde edilemez.



Şekil 3. Freundlich izoterminin lineerize şekli (2).

12.2.3.Temkin İzotermi

Sorpsiyon ısısındaki düşüşün logaritmik yerine lineer düşüş gösterdiği sistemler için bu model ifade edilmektedir. Bu modeli adsorbantlar için adsorbanın adsorpsiyon potansiyellerini değerlendirmek için kullanılmaktadır. Temkin ve Pyzhev adsorbat/adsorban ilişkisini doğrudan etkilemeyen bazı parametreleri incelemişlerdir. Bu ikili bütün moleküllerin adsorpsiyon ısılarının her tabaka da q_e ile lineer bir şekilde değiştiğini ortaya koymuşlardır. Eşitlikler:

$$q_e = \frac{RT}{b} (\ln K_t C_e) \quad (7)$$

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln K_t + \frac{RT}{b} \ln C_e; \quad B = \frac{RT}{b} \quad (8)$$

Burada; Q_e : Birim adsorban ağırlığı başına adsorplanan adsorbat miktarı (mg/g); C_e : adsorpsiyondan sonra çözeltideki adsorbat miktarının denge konsantrasyonu (mg/L); K_t : maksimum bağlanma enerjisine karşılık gelen denge bağlanma sabiti (L/mol); B : adsorpsiyon sıcaklığına bağlı sabit ve T : sıcaklıktır ($^{\circ}K$)

q_e 'ye karşılık $\ln C_e$ çizilirse kesim noktası $B \cdot \ln K_t$, eğim ise B olur. Bu eşitlikten de anlaşıldığı gibi Tempkin izotermi ısıya bağlı sistemlerde kullanılmaktadır. Bu izoterm modeli tabakada adsorbat-adsorban etkileşimlerinden dolayı tüm moleküllerin adsorpsiyon ısının doğrusal olarak azalması ve bağlanma enerjilerinin düzenli bir dağılımla gerçekleştiği adsorpsiyonu tanımlar.

12.4.4. Dubinin –Radushkevich İzotermi Bu modelin karakteristik gözenekliliği ve adsorpsiyonun görünür serbest enerjisini tahmin etmek için kullanılmaktadır. Dubinin-Radushkevich izotermi, fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun ayırt edilmesine olanak tanır. Genellikle mikroporoz adsorbanlar için uygundur. Karakteristik sorpsiyon eğrisinin adsorbanın gözenekli yüzeyine bağlı olduğu sistemler için bu model geliştirilmiştir. Dubinin-Radushkevich eşitliğinde pek çok modifikasyonla farklı şekil ve boyutlarda gözenekleri kapsayan çok gelişmiş gözenek yapıları ve kompleksliği olan çoğu endüstriyel adsorbanların karakteristikleri çok önemlidir.

$$q_e = q_0 \exp(-B\varepsilon^2); \quad \varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_0} \right) \quad (9)$$

$$q_e = q_{\max} e^{-B\varepsilon^2} \quad (10)$$

$$\ln q_e = \ln q_0 - B\varepsilon^2; \quad E = \left(\frac{1}{\sqrt{2B}} \right) \quad (11)$$

Burada; ε : Polany potansiyeli; E : adsorpsiyon enerjisi ve B : adsorpsiyon enerjisi ile ilgili sabittir.

$\ln q_e$ 'ye karşılık ε^2 çizilirse kesim noktası $\ln q_0$, eğim ise B olur. ε değerleri ise, B değerleri kullanılarak hesaplanmaktadır ve sorpsiyon enerjisini yansıtmaktadır. Bu değerlerin 8-16 kJ/mol enerji aralığında olması sorpsiyonun daha çok iyon değişimi yoluyla gerçekleştiğini göstermektedir.

12.4.5. BET (Brunauer–Emmett–Teller) İzotermi

BET izotermi, gaz adsorpsiyonu ve çok katmanlı adsorpsiyon için geliştirilmiştir, ancak sıvı sistemlerde de uygulanabilir.

$$q_e = \frac{q_{\max} C_e K_B}{(1 - C_e)(1 + (K_B - 1)C_e)} \quad (12)$$

Burada; K_B : BET sabitidir. Çok katmanlı adsorpsiyondur. Ara yüzeylerde buharlaşma-kondensasyon gibi süreçleri dikkate alır. Bu izoterm modelleri, laboratuvar sonuçlarının analizi ve tasarımıda uygun

adsorpsiyon sistemlerinin geliştirilmesi için kullanılır. Hangi modelin kullanılacağı, adsorbanın türüne, hedef kirleticinin özelliklerine ve yüzey etkileşimlerine bağlıdır. Analiz için genellikle izoterm verileri deneysel olarak toplanır ve modellerin uygunluğu doğruluk katsayısı (R^2) ile değerlendirilir.

12.5. Adsorpsiyonun Kinetik Modelleri

12.5.1. Yalancı Yarı-Birinci Derece Kinetik Modeli: Adsorpsiyon hızının, adsorban yüzeyinde henüz adsorbe edilmemiş adsorbat miktarıyla orantılı olduğu varsayılır (6, 21).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (13)$$

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (14)$$

Burada; q_e : dengedeki adsorpsiyon miktarı (mg/g); q_t : belirli bir zamanda adsorpsiyon miktarı (mg/g); k_1 : Pseudo-first-order hız sabiti (1/dk) ve t : zamandır (dak).

12.5.2. Yalancı İkinci Derece Reaksiyon Kinetiği Modeli: Adsorpsiyon hızının, adsorban yüzeyindeki serbest aktif bölgelere ve adsorbat konsantrasyonuna bağlı olduğu varsayılır.

İkinci derece reaksiyon kinetiği modeli şu şekilde ifade edilmiştir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \quad (15)$$

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2}{1 + q_e k_2 t} \quad (16)$$

Burada; q_e : birim adsorban ağırlığı başına adsorplanan adsorbat miktarı (mg/g); q_t : herhangi bir zamanda adsorbanın yüzeyi üzerinde iki değerlikli metal iyonlarının miktarı (mg/g); k : adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dak) ve t : temas süresidir (dak). t/q_t 'ye karşılık t çizilirse kesme noktası $1/k \cdot q_e^2$, eğim ise $1/q_e$ olur. İkinci derece kinetiği modeli son zamanlarda sulu çözeltilerden sorpsiyon kinetiklerinin analizi için uygulanan bir modeldir. Adsorpsiyon kapasitesini başlangıç adsorbat konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığı, adsorban partikül boyutu ve miktarı gibi pek çok faktör etkilenmesine rağmen bir kinetik model tüm oranlarda gözlenebilir parametrelerle ilgilenebilmektedir. İkinci derece kinetik düzen ise metal iyonlarının, boyaların, pestisitlerin, yağların ve organik maddelerin adsorpsiyonunu başarılı bir şekilde açıklamaktadır.

12.5.3. Elovich Modeli: Bu modeli, genellikle heterojen katılar üzerinde gazların kimyasal adsorpsiyonunu belirlemek için kullanılmaktadır. Kinetik eğrisiyle uzanan sınırlandırılmış özelliklerini anlatmak için kullanılmaktadır. Son yıllarda katı sistemleri üzerine gazların adsorpsiyonunu tanımlanması için Elovich modelinin uygulanması ile ilgili çok sıklıkla yayınlanan makalelerde katılar üzerinde çözülmüş maddelerin adsorpsiyonun kinetikleri için bu modelin bir alternatif olduğu belirlenmiştir. Elovich eşitliği adsorpsiyon kapasitesine bağlı olan diğer bir oran eşitliğidir.

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (17)$$

Burada; β : adsorpsiyon enerjisi ilgili bir sabiti (g/mg) ve α : başlangıç adsorpsiyon hızıdır (m/g.dak).

q_t 'ye karşılık $\ln t$ çizilirse kesme noktası $\beta \ln(\alpha)$, eğim ise β olur. Heterojen yüzeyler üzerinde adsorpsiyon kinetikleri için literatürde ayrıntılı analizleri sonucunda Elovich kinetik modeli makul bulunmuştur.

12.5.4. Partikül içi difüzyon modeli: Adsorpsiyon sürecinin hızının adsorban partiküllerine difüzyonla sınırlı olduğu varsayılır. Bu model, genellikle adsorpsiyonun hız kontrol mekanizmalarını belirlemek için kullanılır. Bu modelde 3 mekanizma bulunmaktadır. İki çözünen moleküllerin sınır tabakası difüzyonu ya da adsorbanın dış yüzüne çözelti içinden adsorbatların difüzyonu karıştırma oranına bağlıdır. İkinci kısım, partikül içi difüzyonu sınırlandırma oranında kademeli adsorpsiyon aşamasını tanımlar. Üçüncüsü ise son denge aşamasına dayanır. Deneysel olarak çoğu adsorpsiyon işleminin ortak fonksiyonel bir ilişki olduğu bulunmuştur. Bu modelde makropor ve mikroporlarda adsorpsiyonun gerçekleşip gerçekleşmediğini belirlerken ilk aşamada makroporlar daha sonra mikroporlar çözüldükten uzaklaştırmak istediğimiz iyon ile dolar. Adsorban yüzeyinde sıvı fazdan adsorbatların geçişi yavaş şekilde gerçekleşir (16, 17).

$$q_t = k_{id}t^{1/2} + C \quad (18)$$

Burada; K_{id} : partikül içi difüzyon modeli için hız sabiti (mg/g.dak) ve C: partikül içi difüzyon modeli için denge oran sabitidir.

Partikül içi difüzyon modeli q_t 'ye karşı $t^{1/2}$ grafiğe geçirilirse eğim partikül içi difüzyon oran sabitini verir. Bir diğer partikül içi difüzyon modeli modifiye edilerek açıklanmıştır:

$$\log R = \log k_{id} + \alpha \log t \quad (19)$$

Burada; R: adsorplanan adsorbat yüzdesi, giderim verimi (%); α : partikül içi difüzyon modeli için denge oran saibiti ve K_{id} : partikül içi difüzyon modeli için hız sabitidir (mg/g.dak). Daha büyük α değerleri daha iyi adsorpsiyon mekanizmasını gösterirken, yüksek k_{id} değerleri ise adsorpsiyon oranındaki artışı göstermektedir.

12.5.5. Boyd Kinetik Modeli: Sıvı-film difüzyonunun ya da partiküler difüzyonun adsorpsiyon hızını kontrol ettiği süreçleri açıklamak için geliştirilmiştir. Difüzyon süreçlerinin kontrol mekanizmalarını ayırt etmek için kullanılır.

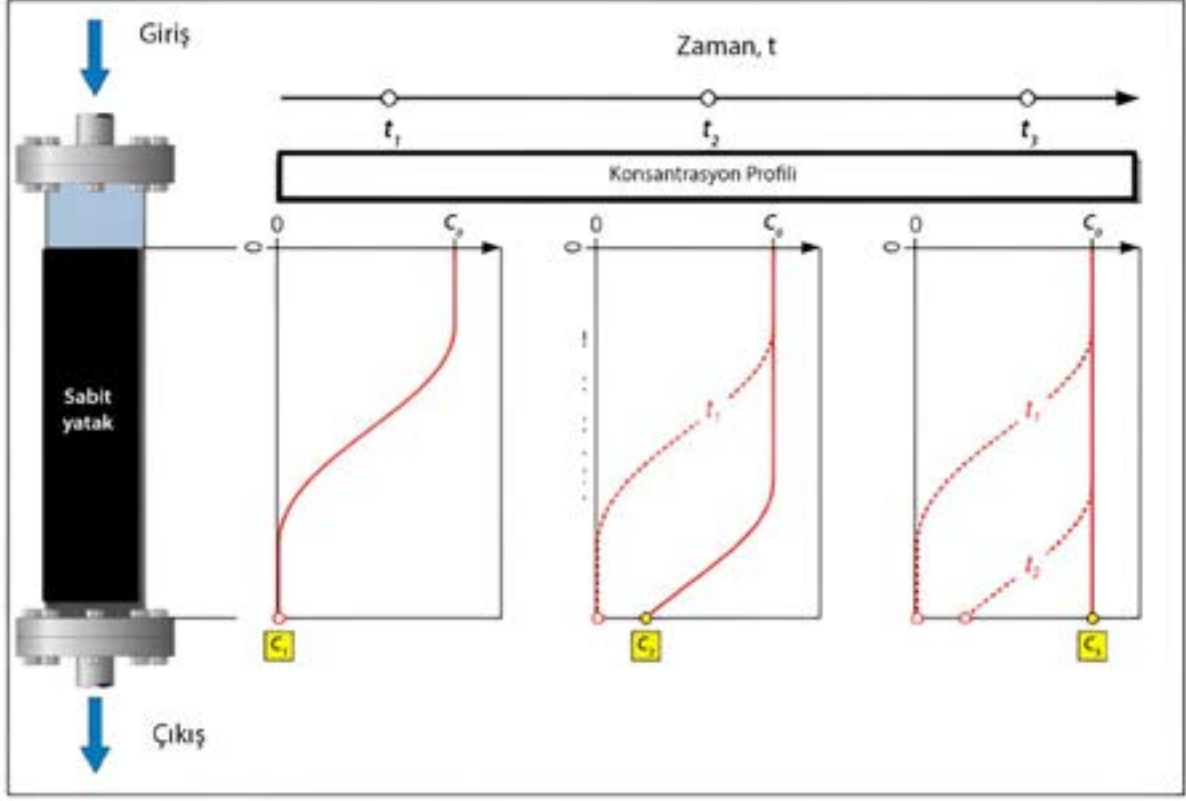
$$F = 1 - \exp\left(-\frac{\pi^2 D_i t}{r^2}\right) \quad (20)$$

Burada; F: adsorpsiyonun tamamlanma oranı ($F=q_t/q_e$); D_i : efektif difüzyon katsayısı (cm^2/s) ve r: adsorban partikül yarıçapıdır (cm).

12.6. Adsorpsiyon Kolonları

Sürekli adsorpsiyon kolonları, endüstriyel ve çevresel uygulamalarda kirleticilerin giderilmesi veya saflaştırma işlemleri için kullanılan sistemlerdir. Sürekli sistemlerde, adsorban sürekli olarak çalışır ve rejenerasyon ya da yenilenme döngüsü sırasıyla planlanır. Başlıca sürekli adsorpsiyon kolonları şunlardır 2, 20):

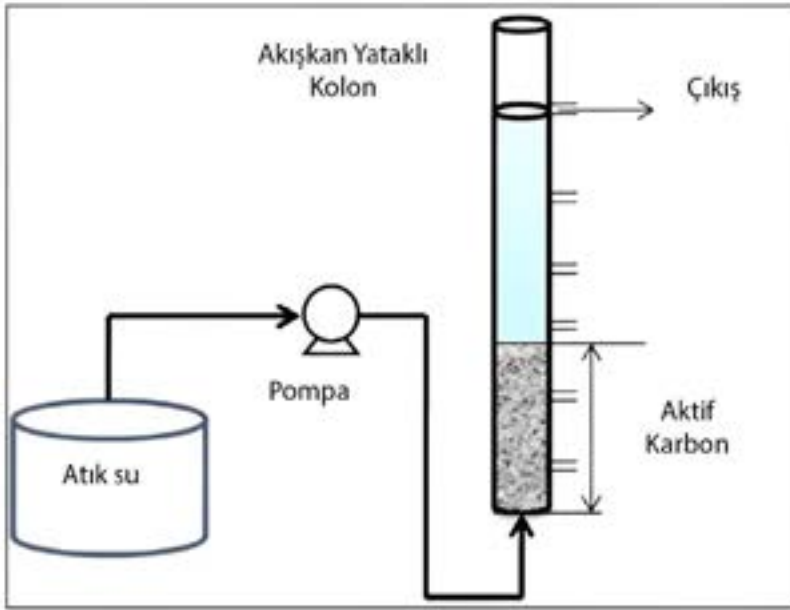
12.6.1. Sabit Yataklı Kolon (Fixed Bed Column): Adsorban, kolon içinde sabit bir yatak olarak yerleştirilir ve akışkan (gaz veya sıvı) kolonun bir ucundan girerek diğer ucundan çıkar. Akışkan, sabit adsorban yataktan geçerken kirleticiler adsorban yüzeyinde tutulur. Yatak tamamen doymun hale geldiğinde, rejenerasyon veya adsorban değişimi yapılır. Basit tasarım ve düşük maliyeti avantajlarıdır.



Şekil 4.Sabit Yataklı Adsorpsiyon Kolonu

12.6.2. Hareketli Yataklı Kolon (Moving Bed Column): Adsorban, kolon içinde sürekli hareket eder ve doymun hale geldikten sonra sistemden çıkarılarak rejenerasyona gönderilir. Akışkan, adsorban ile ters yönde akar. Bu düzenleme, verimliliği artırır. Avantajları sürekli rejenerasyon ve yüksek verimdir.

12.6.3. Akışkan Yataklı Kolon (Fluidized Bed Column): Akışkan, adsorban parçacıklarını kaldıracak kadar yüksek bir hızda kolonun altından üflenir, böylece adsorban parçacıkları süspansiyon haline geçer. Adsorbanın akışkan içinde hareketli hale gelmesi, yüzey alanını artırır ve adsorpsiyonun daha verimli olmasını sağlar. Daha iyi kütle transferinin sağlanması en büyük avantajıdır.



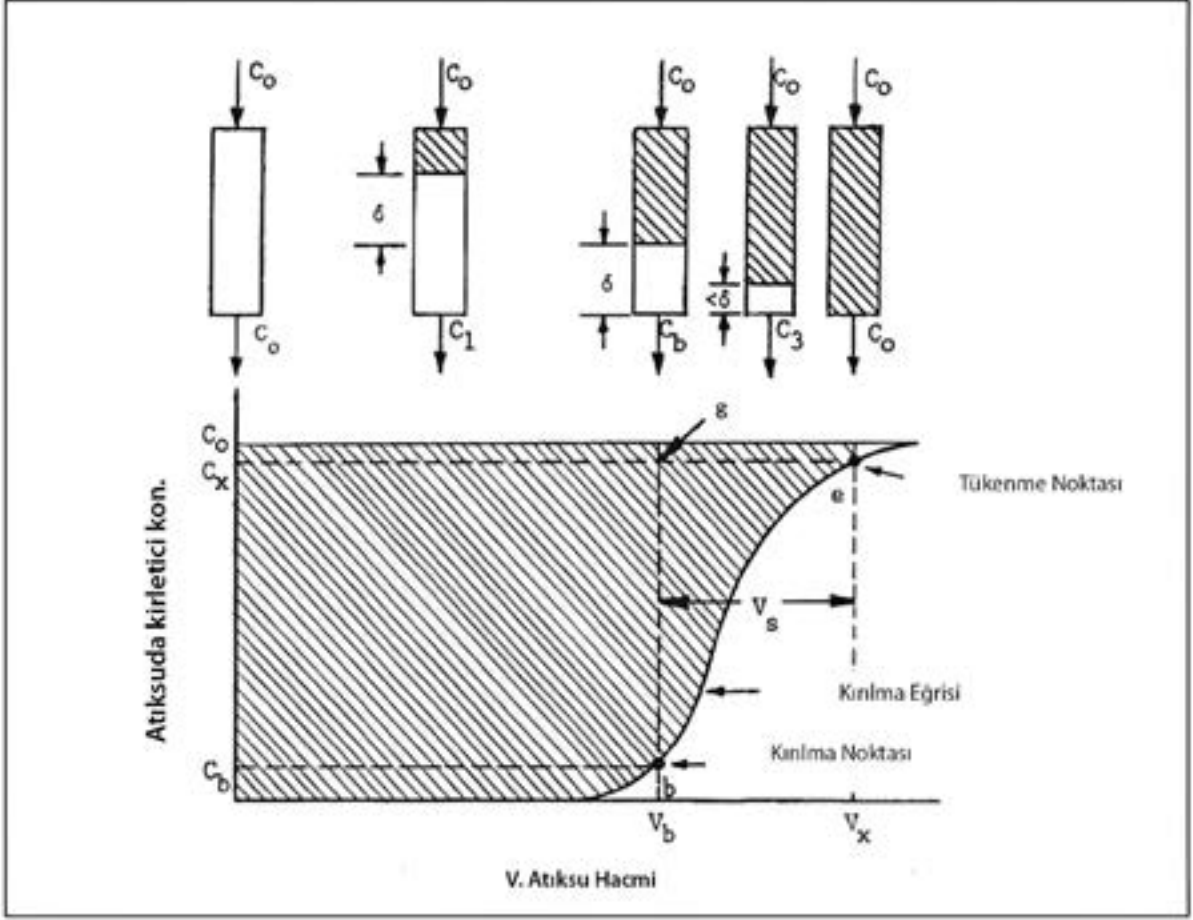
Şekil 5. Akışkan Yataklı Adsorpsiyon Kolon (2, 11)

12.6.4. Dönel Yataklı Kolon (Rotary Adsorption Column): Adsorban yatakları bir rotor üzerinde döner. Dönen yapı, adsorpsiyon ve rejenerasyon bölgelerini ayırır.

12.6.5. Ters Akışlı Adsorpsiyon Kolonu (Counter-Current Adsorption Column): Akışkan ve adsorban birbirine ters yönde hareket eder. Ters akış sayesinde kütle transferi daha verimli hale gelir ve adsorban kapasitesi maksimum şekilde kullanılır.

12.7. Adsorpsiyon Kolon Tasarımı

Atık çözünen madde konsantrasyonunun izin verilen maksimum değere ulaştığı S şeklindeki geçiş eğrisi üzerindeki noktaya geçiş noktası adı verilir. Atık sudaki çözünen konsantrasyonun giriş değerinin %95'ine ulaştığı noktaya tükenme noktası denir. Adsorpsiyon bölgesinin oluşumu ve hareketi ile ilgili matematiksel denklemler Hutchins tarafından açıklanmıştır.



Şekil 6. Adsorpsiyon Kolonu için Tükenme Eğrisi (11).

Aktif adsorpsiyon bölgesi hesaplaması için tükenmeye kadar geçen süre t_x olarak tanımlanırken aktif adsorpsiyon bölgesinden geçiş süresi t_δ olarak tanımlanır:

$$t_x = V_x / Q = V_x / (F_m A) \quad (21)$$

$$t_\delta = \frac{(V_x - V_b)}{Q} = \frac{(V_x - V_b)}{(F_m A)} \quad (22)$$

Burada; V_b : geçişte kolondan geçen sıvı hacmi; V_x : tükenme sırasında kolondan geçen sıvı hacmi; Q : hacimsel akış hızı; F_m : kütleli sıvı akışı ve A : kolonun kesit alanıdır.

Aktif adsorpsiyon bölgesinin kolon boyunca hareket ettiği hızın, olduğu dönem dışında sabit olduğu varsayılır. Bu hız adsorpsiyon bölgesi yüksekliğini δ tanımlar:

$$\delta = U_\delta t_\delta = \frac{t_\delta L}{(t_x - t_f)} \quad (23)$$

Burada; L : sütun uzunluğu; t_f : aktif adsorpsiyon bölgesi oluşum süresi; U_δ : aktif adsorpsiyon bölgesi hızı ve t_δ : adsorpsiyon bölgesi yüksekliğini geçme süresidir. Aktif adsorpsiyon bölgesindeki oluşum süresi t_f olarak tahmin edilebilir:

$$t_f = (1 - f)t_\delta \quad (24)$$

$$f = P_s/P_{tc} \quad (25)$$

Burada; f : aktif adsorpsiyon bölgesinin fraksiyonel kapasitesi; P_s : aktif adsorpsiyon bölgesinde ilerlemeden tükenmeye kadar adsorbe edilen çözünen madde miktarı ve P_{tc} : aktif adsorpsiyon bölgesindeki toplam karbon kapasitesidir.

$$P_s = \int_{V_b}^{V_s} (C_0 - C) dV \quad (26)$$

$$P_s = (V_x - V_b)C_0 \quad (27)$$

$$f = \frac{P_s}{P_{tc}} = \frac{\int_{V_b}^{V_s} (C_0 - C) dV}{(V_x - V_b)C_0} \quad (28)$$

$$f = \int_0^1 \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \frac{d(V - V_b)}{(V_x - V_b)} \quad (29)$$

P_s , Şekil 4'te b , δ ve e noktalarıyla sınırlanan çapraz çizgili alana eşittir. Burada; C : çözünen madde konsantrasyonudur; C_0 : içeri giren çözünen madde konsantrasyonudur; C_x : tükenme sırasındaki atık çözünen madde konsantrasyonudur; V : kolondan geçen su hacmi ve dV : diferansiyel hacimdir. f , l 'e yaklaştıkça t_f sıfıra yaklaşır ve ideal tampon akış koşulları yaklaşık olarak elde edilir. Kanalizasyon veya kütle aktarımı sınırlamaları geçerli olduğunda, atılım eğrisi, atılımı takiben, tükenme atık çözücü konsantrasyonu C_x 'e yaklaştıkça kadar çok hızlı bir şekilde yükselir. Bu koşullar altında P_s küçüktür ve kesirli kapasite f sıfıra yaklaşmaktadır. Aktif adsorpsiyon bölgesinin derinliği (δ) artık kesirli kapasite f cinsinden ifade edilebilir:

$$\delta = \frac{L(V_x - V_b)}{V_b + f(V_x - V_b)} \quad (30)$$

Kolonda kırılma meydana geldiğinde, adsorpsiyon kolon yatağının doyurulmamış, tükenmemiş veya içeri giren çözünmüş madde konsantrasyonu C ile dengede olmayan tek kısmı, kolondaki δ derinliğinin son kısmıdır. Çığır açacak toplam adsorpsiyon kapasitesi şu şekilde tanımlanabilir:

$$S_b = \left(\frac{x}{m}\right)_{C_0} \rho_p [(L - \delta) + (f\delta)] \quad (31)$$

Burada; S_b : adsorpsiyon yatağının birim kesit alanı başına dengede adsorbe edilen çözünen madde kütlesi; C_0 : denge konsantrasyonunda karbonun birim kütlesi başına adsorbe edilen organik kütle; ρ_p : karbon adsorbanın görünen paketlenmiş yoğunluğu ve L : yatak derinliğidir.

Bir karbon kolonunun etkili adsorpsiyon kapasitesi f fraksiyonel kapasitesine bağlıdır. Kesirli kapasite (f) azaldıkça, adsorpsiyon bölgesi yüksekliğinin (δ) boyutu artar ve kesit alanı başına emilen çözünen madde kütlesinin (S_b) büyüklüğü azalır. Bu nedenle aktif adsorpsiyon bölgesinin fraksiyonel kapasitesini (f) maksimuma çıkarmak çok önemlidir. Tüm kütle aktarım etkilerini basit bir kütle aktarım hızı teriminde toplayarak aşağıdaki kütle aktarım modeli sunulmaktadır:

$$F_m = \frac{dC}{dy} = ka(C - C_e) \quad (32)$$

Burada; dy : diferansiyel kolon uzunluğu; k : kütle aktarım hızı katsayısı; a : birim hacim başına adsorbanın dış alanı; C_e : adsorbe edilen organik miktarı için denge konsantrasyonu; y : kolon uzunluğu ve F_m : kütleli sıvı akış hızıdır.

$C - C_e$ adsorbandaki herhangi bir noktanın gerçek ve denge değeri arasındaki konsantrasyon farkını temsil eder ve adsorpsiyon için itici güçtür. Denklemin yeniden düzenlenmesi;

$$ka/F_m dy = dC/(C - C_e) \quad (33)$$

Daha sonra Denklemin integrasyonu. k sabiti için adsorpsiyon bölgesi üzerinde şunu verir:

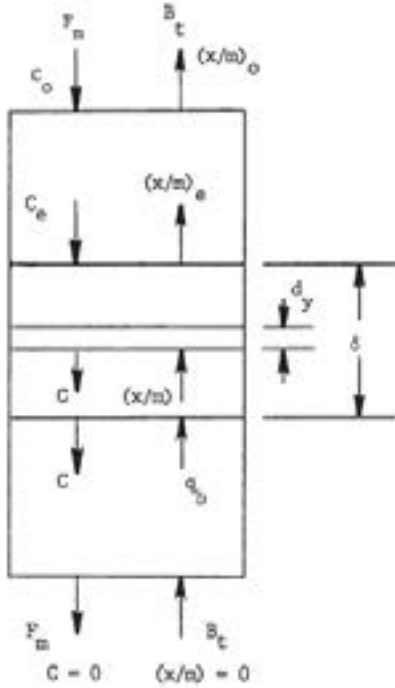
$$\int_0^y (ka/F_m dy) = \int_{C_b}^{C_x} \frac{dC}{(C - C_e)} \quad (33a)$$

$$\frac{ka\delta}{F_m} = \int_{C_b}^{C_x} \frac{dC}{(C - C_e)} \quad (33b)$$

Adsorpsiyon bölgesi yüksekliğinden (δ) daha küçük olan herhangi bir sütun uzunluğu (y) değeri, C_b ve C_x arasındaki konsantrasyonlara karşılık gelir, o zaman Eşitlik (33b):

$$\frac{kay}{F_m} = \int_{C_b}^C \frac{dC}{(C - C_e)} \quad (34)$$

$$y/\delta = \frac{V - V_b}{V_x - V_b} = \frac{\int_{C_b}^C \frac{dC}{(C - C_e)}}{\int_{C_b}^{C_x} \frac{dC}{(C - C_e)}} \quad (35)$$



Şekil-7. Durağan koşullarda adsorpsiyon kolonunun şematik gösterimi (11, 14).

Karbon adsorpsiyon kolonunun tamamı boyunca adsorpsiyon hızı şu şekilde tanımlanabilir:

$$F_m C_0 = P_s \left(\frac{x}{m} \right)_{C_0} \quad (36)$$

Burada; P_s : yüzeysel veya görünür doygunluk oranıdır. Eşitlik (36), GAK adsorbanın çalışma eğrisi üzerinde bir nokta sağlar. Eğri x/m ve C için doğrusalın üzerinde olduğundan ve çoğu durumda eğri orijine çok yakın geçtiğinden.

$$F_m C_0 = P_s \left(\frac{x}{m} \right) \quad (37)$$

$$F_m (C_0 - 0) = B_t \left(\left(\frac{x}{m} \right)_0 - 0 \right) \quad (38)$$

Burada; F_m : GAK adsorpsiyon kolonuna sıvı kütle akış hızı; C_0 : içeri giren çözünen madde konsantrasyonu; B_t : sabit bir adsorpsiyon bölgesini korumak için katının kütle akış hızı ve giriş konsantrasyonu ile dengededir $\left(\frac{x}{m} \right)_0 = \delta_0$ kütle çözünen madde/kütle adsorban, C_0 .

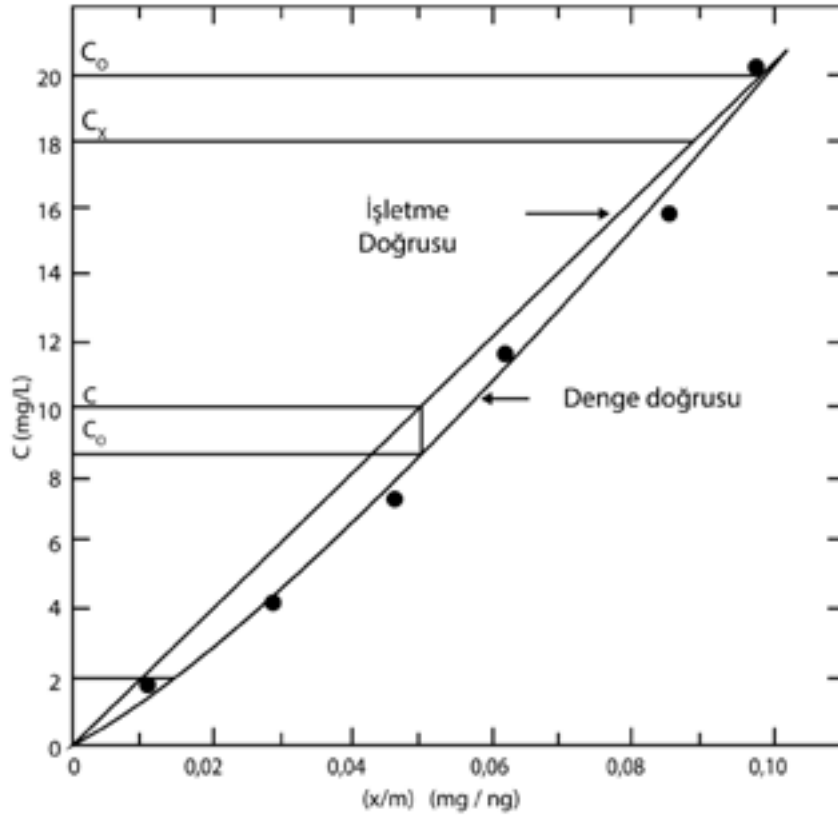
Kolonun alt ucu ile kolonun keyfi bir kesiti arasında malzeme dengesi sağlanır.

$$F_m = (C_0 - 0) = B_t \left(\left(\frac{x}{m} \right) - 0 \right) \quad (39)$$

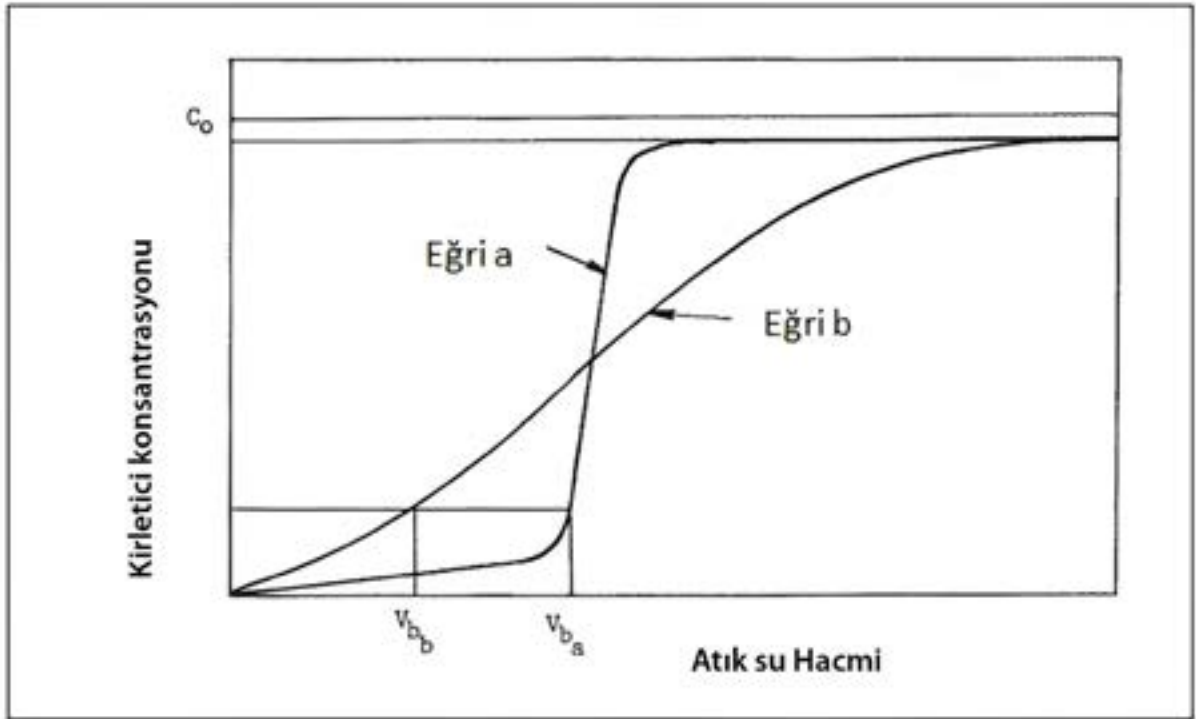
$$\frac{B_t}{F_m} = \frac{C}{\left(\frac{x}{m} \right)} = \frac{C_0}{\left(\frac{x}{m} \right)_0} \quad (40)$$

12.7. Granül Aktif Karbon Kolonlarının Tasarımı

Granül aktif karbon (GAK) adsorpsiyon kolonları (15, 17, 18), uzaklaştırılması gereken yüksek konsantrasyonlarda organik madde içeren endüstriyel atık suların arıtımı için en uygun olanıdır çünkü (a) arıtıldıktan sonra kullanılmış karbonun atık sudan ayrılması gerekli değildir ve (b) adsorbe edilen çözünen maddenin konsantrasyonu, çıkıştaki çözünen madde konsantrasyonu yerine içeri giren çözünen madde konsantrasyonları ile dengede olup, bu da daha fazla çalışma esnekliği sağlar. İstenilen sonuçlara bağlı olarak çeşitli GAK kolonu çalışma modları mevcuttur.



Şekil 8 . Adsorpsiyonu kolonu işletme ve denge eğrileri (11).



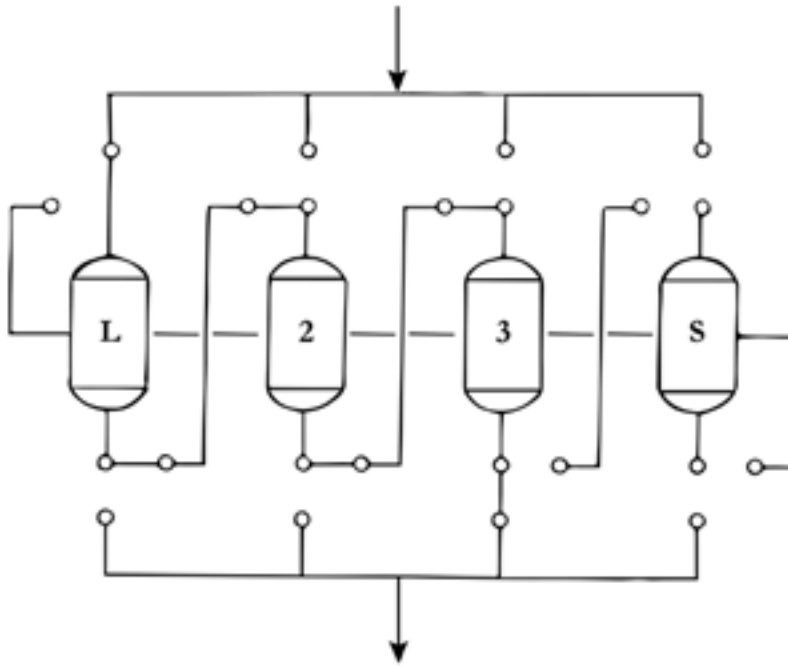
Şekil 9. Kırılma noktası eğrisi (11).

Bohart-Adams adsorpsiyon eşitliği (14), adsorpsiyon sürecinin bir akışkan ve bir sabit faz arasında gerçekleştiği sürekli akış sistemlerinde kullanılan matematiksel bir modeldir. Özellikle kolon sistemlerindeki adsorpsiyon kinetiğini incelemek için yaygın olarak kullanılır. Eşitlik, genellikle bir sabit faz üzerindeki adsorpsiyon kapasitesini ve bu kapasitenin dolma zamanını tahmin etmek için geliştirilmiştir. Bohart-Adams modeli şu şekilde ifade edilir:

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = \frac{k}{v}(N_0 - C_0 t) \quad (21a)$$

Yatak derinliği-servis süresi (YDSS) [Bed Depth Service Time (BDST)] için Bohart-Adams denklemi aşağıda gösterilmiştir:

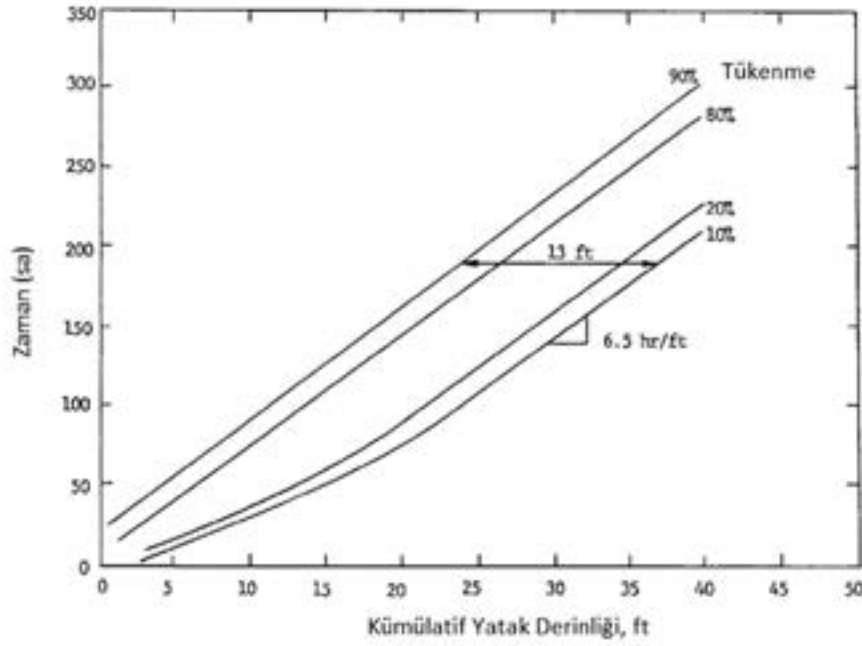
$$t = [(N_0/C_0 v)X] - (1/KC_0)\ln[(C_0/C_b) - 1] \quad (21b)$$



Şekil 10. Adsorpsiyon Kolon Serisi Dizaynı (2, 11, 14).

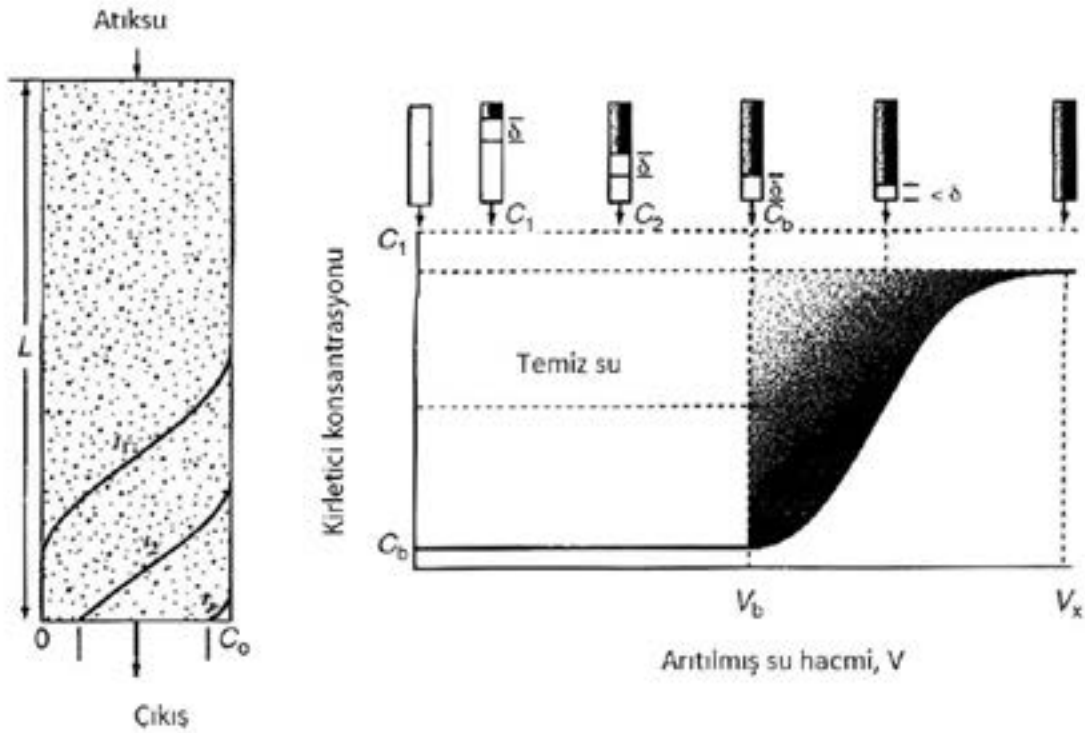
Burada; t: servis süresi (sa); X: yatak derinliği (ft); v: hidrolik yükleme veya sıvının doğrusal hızı (ft/sa), C_0 : girişteki yabancı madde konsantrasyonu (lb/ft^3); C_b : akışkanın konsantrasyonu atık sudaki safsızlık (lb/ft^3); N_0 : adsorpsiyon verimliliği (lb/ft^3) ve K: adsorpsiyon hızı sabitidir ($\text{ft}^3/\text{lb-sa}$).

Şekil 11'de YDSS çizgisinin eğimi, adsorpsiyon bölgesinin karşılıklı hızına eşittir ve kritik derinlik olan x-kesişim noktası, sıfır zamanda istenen atık su kalitesini elde etmek için gereken minimum yatak derinliğidir. Hutchins, şekilde farklı kırılma değerleri için eğimdeki değişimden de görülebileceği gibi N_0 'ın C_b 'ye bağlı olduğunu göstermiştir. Adsorpsiyon bölgesinin derinliği zamanla veya yatak derinliğiyle artar.



Şekil 11. Çok kademeli adsorpsiyon kolonunda varsayımsal YDSS eğrisi (11).

Ardışık rejenerasyonlarda veya farklı taze karbonların kullanılmasıyla karbon adsorpsiyon kapasitesinin değişmesi durumunda bu davranıştan sapma beklenebilir.



Şekil 14. Adsorpsiyon kolonunda kirletici konsantrasyonunun kolon boyunca değişimi (11).

12.10. Adsorpsiyon Termodinamiği

Termodinamik, “thermo” yani sıcaklık ve “dynamic” yani değişim kelimelerinden türemiş olup, sıcaklık değişimi anlamında bir sözcüktür. Tabiattaki en önemli olgulardan birisi de tüm değişme ve dönüşümlere eşlik eden enerjidir (21). Termodinamiksel yönden adsorpsiyon işlemini incelemek işlemin uygulanabilirliği açısından önemlidir. İşlemin Gibbs serbest enerjisinin negatif çıkması adsorpsiyonun kendiliğinden meydana gelmesini işaret etmektedir (14).

Sabit basınç altında gerçekleştirilen bir reaksiyonun entalpi değişimi (ΔH^0), adsorpladığı ısıya eşittir. Standart entalpi değişimi, reaksiyona girenlerin ve ürünlerin tamamının standart durumda bulundukları zaman adsorplanan ısıya eşittir. Bu durumda reaksiyon oluşurken reaksiyona girenler ısı absorpluyorsa, ΔH pozitifdir ve reaksiyon endotermiktir. ΔH^0 değeri negatif ise reaksiyon ekzotermiktir. Prosesin standart molar Gibbs serbest enerjisi aşağıdaki eşitlik ile belirlenir. Bir reaksiyonun itici gücü ΔG^0 ile ifade edilir. Sabit sıcaklık ve standart şartlar altında, bir adsorpsiyon prosesinde standart entropi değişimi ΔS^0 aşağıdaki eşitlikten hesaplanır.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (51)$$

Burada; ΔG^0 : serbest enerji değişimi (kJ/mol); ΔH^0 : entalpi değişimi (kJ/mol) ; ΔS^0 : entropi değişimi (kJ/mol K); T : mutlak sıcaklık (Kelvin); R : gaz sabiti(8.314 J/molK) ve K_c : denge sabitidir.

Belirli bir sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerjisini bulmak için:

$$K_c = \frac{C_a}{C_c} \quad (52)$$

Burada; K_c : denge sabiti; C_a : denge anında adsorplanan boyar maddenin konsantrasyonu (mg/L) ve C_c : denge anında çözelti ortamında kalan boyar maddenin konsantrasyonudur (mg/L)

Yukarıdaki denklem yardımı ile bulunan K_c aşağıdaki denkleme yerleştirilerek adsorpsiyonun Gibbs serbest enerjisi bulunur .

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c \quad (53)$$

Aşağıdaki son eşitlik kullanılarak, $\ln K_c$ değerinin $1/T$ değerine karşı grafiğe geçirilmesiyle (Van't Hoff) oluşan doğrunun eğimi ΔH^0 ı ve kesişim noktası da ΔS^0 ı verecektir (5).

$$\ln K_c = \left(\Delta S^0 - \frac{\Delta H^0}{R} \right) \times \frac{1}{T} \quad (54)$$

ΔH^0 'ın pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik, ΔG^0 'nin negatif değerleri adsorpsiyonun spontane olduğunu göstermektedir. Diğer bir değişle adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliği entalpi ve Gibbs serbest enerjisinin negatif olması ile anlaşılabilir. ΔS^0 'nin pozitif değerleri ise katı/çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışı göstermektedir (7).

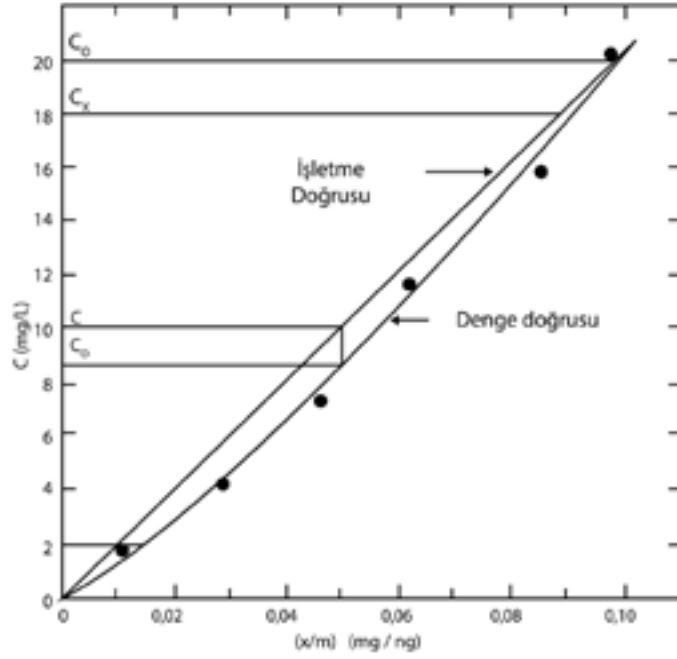
12.11. Adsorpsiyon Tasarım Örnekleri

Örnek 1:

Atık su 12 mg/L ABS sentetik deterjan içerir ve karbon adsorpsiyonu yoluyla 0,5 mg/L'lik çıkış konsantrasyona düşürülmelmesi istenmektedir. Bohart-Adams sabitleri K ve N_0 için değerleri belirleyin ve her akış hızı için X_0 değerini bulun.

Tablo 1. Örnek 1 verileri

Debi (gpm/ft ²)	Yatak derinliği (ft)	Kolondan geçen su hacmi (gal)	Zaman (sa)
2.5	3.0	820	1000
2.5	5.0	1.810	2215
2.5	7.0	2.790	3410
4.5	3.0	590	400
4.5	5.0	1450	990
4.5	9.0	3180	2160
8.0	5.0	1.145	990
8.0	9.0	2.775	1.060
8.0	12.0	3.990	1.525

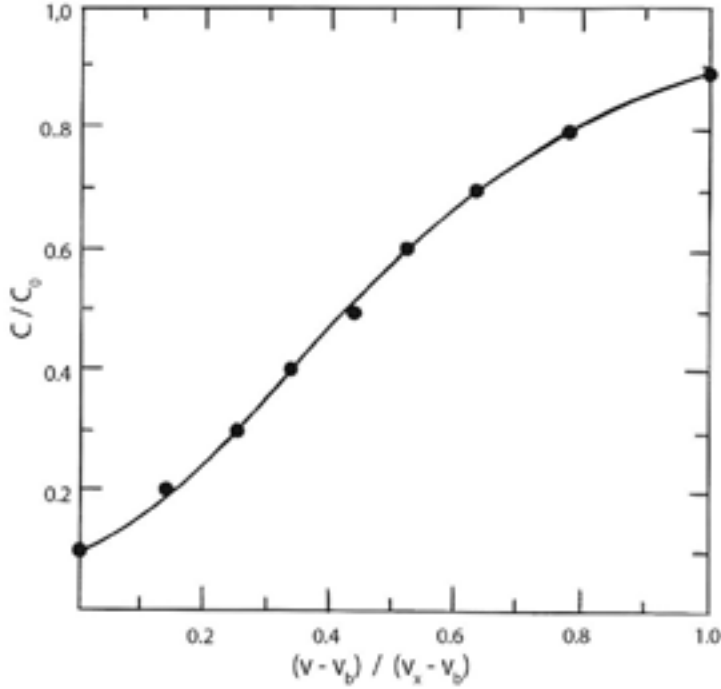


Şekil 1. Adsorpsiyon Kolonu İşletme ve Denge Eğrileri

Çözüm:

Bohart-Adams eşitliği:

$$t = \left(\frac{N_0}{C_0 V} \right) x - \frac{1}{K C_0} \ln \left(\frac{C_0}{C} - 1 \right) \quad (1)$$



Şekil 2. Kırılma Noktası eğrisi

Burada; C_0 : çözünenin başlangıç konsantrasyonu (lb/ft^3); C_b : atılımda istenen çözünen madde konsantrasyonu (lb/ft^3); K : hız sabiti ($\text{ft}^3 \text{ sıvı/lb karbon-h}$); N_0 : karbonun adsorptif kapasitesi (lb/ft^3); x : karbon yatağının derinliği (ft); V : karbon yatağına besleme hızının doğrusal akışı (ft/sa , gpm/ft^2) ve t : yukarıdaki koşullar altında kolonun servis süresidir (sa). Bu denklem grafik kağıdı üzerinde düz bir çizgi olan $y = mx + b$ biçimindedir. Yatak derinliğine karşı servis süresi (t) grafiği,

$\left(\frac{N_0}{C_0 V} \right)$ eğimi m 'ye eşit ve kesişimi b olan bir çizgi vermelidir.

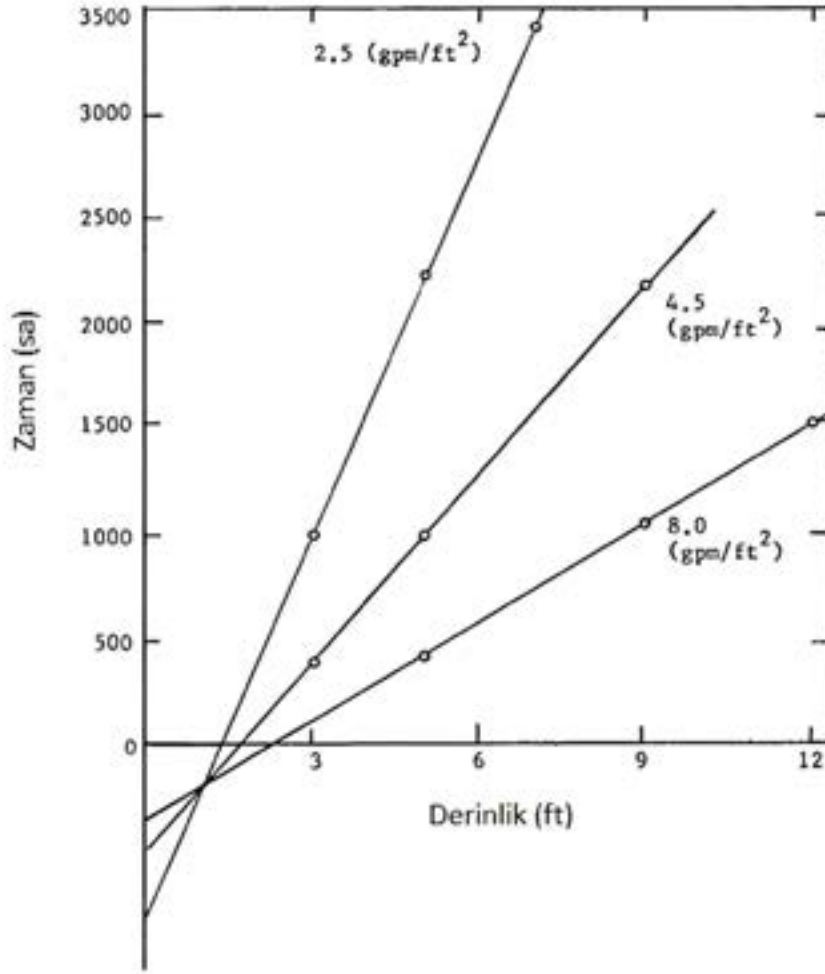
$$-\frac{1}{K C_0} \ln \left(\frac{C_0}{C_b} - 1 \right) \quad (2)$$

N_0 ve K değerleri grafikten belirlenebilir.

Veriler Şekil 3'deki gibi çizilir ve her çizginin eğimi ve kesişimi belirlenir. Doğruların eğimlerini kullanarak N_0 'ı hesaplayın.

$$m = \text{Eğim} = \frac{N_0}{C_0 V} \quad (3)$$

Burada; V : doğrusal akış hızı ve C : başlangıçtaki ABS konsantrasyonudur (lb/ft^3).



Şekil 3. Bohart-Adams eşitliği için eğim ve kesim noktası tayini için grafik

2,5 gpm/ft² için:

$$v = \left(2.5 \frac{\text{gpm}}{\text{ft}^2}\right) \left(\frac{\text{ft}^3}{7.48 \text{ gal}}\right) \left(60 \frac{\text{dak}}{\text{sa}}\right) = 19.23 \quad (4)$$

$$C_0 = (12 \text{ mg/L}) \left(10^{-3} \frac{\text{g}}{\text{mg}}\right) \left(2.205 \times 10^{-3} \frac{\text{lb}}{\text{g}}\right) \left(28.32 \frac{1}{\text{ft}^3}\right) = 7.49 \times 10^{-4} \text{ lb/ft}^3$$

$$\text{Eğim} = 603 \text{ sa/ft} = \frac{N_0}{C_0 V}$$

$$N_0 = \left(603 \frac{\text{sa}}{\text{ft}}\right) (C_0)(V) = \left(603 \frac{\text{sa}}{\text{ft}}\right) \left(7.49 \times 10^{-4} \frac{\text{lb}}{\text{ft}^3}\right) \left(19.23 \frac{\text{ft}}{\text{sa}}\right) = 8.68 \text{ lb/ft}^3$$

Doğruyu keserek K hesaplayın:

$$\text{Kesim} = -\frac{1}{C_0 K} \ln \left(\frac{C_0}{C_b} - 1\right)$$

2.5 gpm/ft² için

$$\text{Kesim} = -800 \text{ sa} = -\frac{1}{7.49 \times 10^{-4} \text{ lb/ft}^3 (K)} \ln \left(\frac{12 \text{ mg/L}}{0.5 \text{ mg/L}} - 1\right)$$

$$K = -\frac{1}{7.49 \times 10^{-4} \text{ lb/ft}^3 (-800 \text{ sa})} \ln(24 - 1) = 5.23 \frac{\text{ft}^3}{\text{lb sa}}$$

Aynı şekilde K değerleri de hesaplanabilir. Çeşitli akış hızları için x_0 'ı hesaplayın. x_0 değişim bölgesinin genişliğidir.

$$x_0 = \frac{V}{KN_0} \ln\left(\frac{C_0}{C_b} - 1\right)$$

2.5 gpm/ft² için

$$x_0 = \frac{19.23 \text{ ft/sa}}{(5.23 \text{ ft}^3/\text{lb sa})(8.68 \text{ lb/ft}^3)} \ln\left(\frac{12}{0.5} - 1\right) = 1.33 \text{ ft}$$

Tablo 2. Bohart-Adams sabitleri

Debi (gpm/ft ²)	V (ft/sa)	Eğim (sa/ft)	Kesim noktası (sa)	N ₀ (lb/ft ³)	K (ft ³ /lb sa)	x ₀ (ft)
2.5	19.23	603	-800	8.68	5.23	1.33
4.5	36.09	294	-488	7.95	8.58	1.66
8.0	64.17	155	-300	7.45	12.38	2.18

Örnek 2. Tablo 3’de aktif karbon temel işlemi için denge verileri verilmiştir. Langmuir ve Freundlich izotermelerini bulunuz.

Tablo 3. Denge verileri

Çözültide Fenol (mg/L)	Karbonda Fenol (mg/mg)
1.8	0.011
4.2	0.029
7.4	0.046
11.7	0.062
15.9	0.085
20.3	0.097

Çözüm:

Langmuir izotermi:

$$\frac{x}{m} = \frac{abC}{1 + aC} \rightarrow \frac{C}{\frac{x}{m}} = \frac{1}{b}C + \frac{1}{ab}$$

1/(x/m)’e karşı C grafiğe geçirilirse eğim 1/b ve kesim noktası 1/ab’dır.

b = 0.34 mg fenol/mg C; a = 0.020 L/mg fenol

Freundlich İzotermi

$$\frac{x}{m} = KC^{1/n}$$
$$\log \frac{x}{m} = \frac{1}{n} \log C + \log K$$

Log (x/m)'e karşı log C grafiğe geçirilirse eğim (1/n) ve kesim noktası log K'dır. n=1.18 ve K=0.008 bulunur.

Örnek 3.

75 mg/L TOK içeren atıksu adsorpsiyon ile arıtılacaktır. Standartlara göre çıkış suyu TOK konsantrasyonu 15 mg/L TOK altında olması istenmektedir.

Tablo 4. Örnek 3 verileri

Beher no	m (mg)	V (mL)	C _e (mg/L)	x (mg)	x/m (mg/mg)
1	0	200	75	-	-
2	50	200	44	6.2	0.124
3	100	200	30	9.0	0.089
4	200	200	17.5	11.5	0.0575
5	500	200	6.75	13.65	0.0272
6	800	200	3.9	14.22	0.0177
7	1000	200	3.0	14.4	0.0144

Çözüm:

Karbonun adsorpsiyon kapasitesini belirlemek için Freundlich izotermi.

$$\log \frac{x}{m} = \log K + \frac{1}{n} \log C$$

Freundlich izoterminden

$$\log \frac{x}{m} = \log K + \frac{1}{n} \log C$$

Tablo 4. Freundlich verileri

C _e (mg/L)	x/m (mg/mg)	log (C _e)	log (x/m)
44	0.124	1.643	-0.907
30	0.089	1.477	-1.051
17.5	0.0575	1.243	-1.240
6.75	0.0272	0.829	-1.565
3.9	0.0177	0.591	-1.752
3.0	0.0144	0.477	-1.842

Eğim $(1/n) \approx 1.48$; $\log(K) \approx -3.26 \Rightarrow K \approx 5.5 \times 10^{-4}$ ve $n \approx 0.675$

Langmuir izoterminden;

$$\frac{x}{m} = 0.006; K = 0.006$$

$$\frac{1}{n} = \frac{\log \frac{x}{m} - \log K}{\log C} = \frac{\log \left(\frac{(x/m)}{K} \right)}{\log C} = \frac{\log \left(\frac{(0.10)}{0.006} \right)}{\log 34.5} = 0.793 \rightarrow n = 1.26$$

$$\frac{x}{m} = K \left(C_e^{1/n} \right) = 5.5 \times 10^{-4} \cdot (15)^{1/0.675} \cong 0.0376 \text{ mg/mg}$$

TOK giderimi: $C_0 - C_e = 75 - 15 = 60 \text{ mg TOK}$

Adsorplanan TOK miktarı: $x=60 \text{ mg}$

Karbon miktarı: $x/m = 0.0376 \rightarrow m = x/(x/m) = 60/0.0376 \cong 1.6 \text{ g karbon}$

Örnek 4.

Bir elektrokaplama tesisi, atıksuyundaki Cr(VI) kirliliğini gidermek için aktif karbon adsorpsiyonu kullanmak istemektedir. Atıksu akışı $500 \text{ m}^3/\text{gün}$, giriş suyundaki Cr(VI) konsantrasyonu 25 mg/L 'dir. Yapılan laboratuvar çalışmaları sonucunda, Langmuir izoterm modeli kullanılarak aşağıdaki veriler elde edilmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi ($q_{\max}$) = 15 mg Cr/g aktif karbon; Langmuir adsorpsiyon sabiti (K_L) = 0.05 L/mg . Arıtma sonunda Cr(VI) konsantrasyonunun 0.1 mg/L 'ye düşürülmesi hedeflenmektedir.

1. Langmuir izotermi kullanarak atıksudan giderilen Cr(VI) miktarını belirleyin.
2. Gerekli aktif karbon miktarını hesaplayın.
3. Tek kademeli sürekli akışlı adsorpsiyon sisteminde, adsorbanın doygunluk süresini belirleyin.

Çözüm:

$$1C_e = C_{giriş} - C_{çıkış} = 25 - 0.1 = 24.9 \text{ mg/L}$$

$$\begin{aligned} \text{Toplam giderilen Cr(VI)} &= QxC_{giderilen} = 500,000 \times 24.9 \\ &= 12,450,000 \text{ mg/gün; } 12.45 \text{ kg/gün} \end{aligned}$$

Langmuir adsorpsiyon modeli:

$$q = \frac{q_{\max} K_L C}{1 + K_L C} = \frac{15 \times 0.05 \times 24.9}{1 + (0.05 \times 24.9)} = 8.318 \text{ mg/g}$$

Gerekli Aktif Karbon Miktarının Hesaplanması:

$$M_{AC} = \frac{\text{Toplam giderilen Cr(VI)}}{q} = \frac{12,450,000}{8.318} = 1,496,667 \text{ g} = 1.5 \text{ t/gün}$$

Doygunluk süresi belirlenmesi:

$$t_{\text{doygunluk}} = \frac{M_{AC} \times q}{\text{Toplam giderilen Cr(VI)}} = \frac{1.496.667 \times 8.318}{12.450.000} = 1.0 \text{ gün}$$

Referanslar

1. Alaqrbeh, M. (2021). Adsorption phenomena: Definition, mechanisms, and adsorption types: Short review. <https://doi.org/10.48419/IMIST.PRSM/rhazes-v13.28283>
<https://www.researchgate.net/publication/354849653>
2. Ardalı Orhan, Y. (1990). *Endüstriyel atıksulardan ağır metallerin adsorbsiyonla uzaklaştırılması* (Yüksek lisans tezi). Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
3. Ardalı, Y. Adsorpsiyon İzotermi. <https://avys.omu.edu.tr>
4. Ardalı, Y., Turan, G., & Temel, F. (2014). Cu (II) removal from industrial waste leachate by adsorption using expanded perlite. *Yüzüncü Yüzyıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 19(1-2), 54–61.
5. Chen, J. P., & Wu, S. N. (2000). Study on EDTA-chelated copper adsorption by granular activated carbon. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 75(9), 791–797.
6. Chen, J. P., & Lin, M. S. (2001). Equilibrium and kinetics of metal ion adsorption onto a commercial H-type granular activated carbon: Experimental and modeling studies. *Water Research*, 35(10), 2385–2394.
7. Chen, J. P., & Wu, S. N. (2004). Acid/base treated activated carbons: Characterization of functional group and metal adsorptive properties. *Langmuir*, 20(6), 2233–2242.
8. Crini, G., Lichtfouse, E., Wilson, L., & Morini-Crini, N. (2019). Adsorption-oriented processes using conventional and non-conventional adsorbents for wastewater treatment. <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-02065600>
9. Çevre ve Orman Bakanlığı & Süleyman Demirel Üniversitesi. (2009). *Çevre görevlisi eğitimi ders notları: Su ve atıksu arıtımında ileri arıtma teknolojileri – Arıtılmış atıksuların geri kullanımı*. Ankara.
10. Droste, R. L. (1997). *Theory and practice of water and wastewater treatment* (pp. 384–415). John Wiley & Sons.
11. Eckenfelder, W. W., Jr. (1989). *Industrial water pollution control* (pp. 84–110). McGraw-Hill.
12. Gabelman, A. P. E. (n.d.). *Adsorption basics, part 1*. AIChE. https://www.aiche.org/sites/default/files/docs/pages/adsorption_basics_part_1.pdf
13. Krofta, M., & Wang, L. K. (1985). Treatment of scallop processing wastewater by flotation, adsorption and ion exchanging (Technical Report No. LIR/05-85/139). Lenox Institute of Water Technology.
14. Wang, L. K., Hung, Y.-T., & Shamas, N. K. (Eds.). (2005). *Physicochemical treatment processes* (Vol. 3). Humana Press.
15. Murphy, O. P., Vashishta, M., Palanisamy, P., & Kumar, K. V. (2023). A review on the adsorption isotherms and design calculations for the optimization of adsorbent mass and contact time. *ACS Omega*, 8(20), 17407–17430. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c08155>
16. Noble, D. R., & Terry, P. A. (2009). Adsorption. In *Principles of chemical separations with environmental applications* (pp. 182–213). Cambridge University Press. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511616594.008>
17. Nowicki, H. (2016). The basics of activated carbon adsorption. *Water Technology*. <https://www.watertechonline.com/wastewater/article/15549902/the-basics-of-activated-carbon-adsorption>
18. Orman ve Su İşleri Bakanlığı Su Yönetimi Genel Müdürlüğü & Yıldız Teknik Üniversitesi. (2013). *Su arıtma tesislerinin tasarım ve işletme esasları*. Ankara.

19. Özcanlı, İ. F. (2012). *Peloid kullanılarak Pb+2, Ag+2, Cd+2, ve Hg+2 adsorpsiyon-desorpsiyon kapasitelerinin belirlenmesi* (Yüksek lisans tezi). Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
20. Ranke, W. (n.d.). Adsorption and desorption. *Modern methods in heterogeneous catalysis research*. https://www.fhi.mpg.de/1073072/Wolfgang_Ranke_Adsorption_081128.pdf
21. Ray, S. R., & Kumar, N. (2020). Adsorption equilibrium isotherms, kinetics and thermodynamics in carbon nanomaterial-based adsorbents for water purification.
22. Reynolds, T., & Richards, P. A. (1982). *Unit operations and processes in environmental engineering* (2nd ed.). PWS Publishing Company.
23. Sperling, M. (Ed.). (2017). *Wastewater characteristics, treatment and disposal* (Vol. 1). IWA Publishing.
24. Talu, O. (2024). Adsorption. *Journal of the International Adsorption Society*, 20(4). Springer.
25. Tran, H. N. (2023). Editorial: Adsorption technology for water and wastewater treatments. *Water*, 15(2857). <https://doi.org/10.3390/w15152857>
26. Wang, L. K. (1984). Development of new treatment system consisting of adsorption, flotation and filtration (Report No. PB85-209401/AS). US Department of Commerce, National Technical Information Service.
27. Wang, L. K. (1989). Reduction of color, odor, humic acid and toxic substances by adsorption, flotation and filtration. In *Annual meeting of American Institute of Chemical Engineers, symposium on design of adsorption systems for pollution control* (P926-08-89-20). Philadelphia, PA.

13. İYON DEĞİŞİMİ

İyon değişimi, iki elektrolit veya bir elektrolit çözeltisi ile bir kompleks arasında iyon değişimidir. İyon değişimi, sulu veya iyon içeren çözeltilerin saflaştırılması, ayrılması ve dekontaminasyonu işlemi olabilir. Özellikle suların yumuşatılması ve demineralize su (Ca^{+2} , Na^+ , Cl^- , SO_4^{-2} , NO_3^- vb.) üretiminde kullanımı daha yaygındır (1). Ayrıca, su ortamında bulunması istenmeyen iyonların su ortamında bulunması sakıncalı olmayan iyonlarla değiştirilmesi için de kullanılmaktadır. İyon değiştirme reçineleri doygunluğa ulaştığında rejenere edilmektedir. Böylece, bir iyon değiştirme reçinesi birçok kez rejenere edilerek kullanılabilir. Bu proseste iyonlarına ayrılmamış ve partiküler veya kolloidal halde bulunan askıda katıların giderimi gerçekleştirilemez. Askıda katı maddelerin iyon değiştirme prosesi öncesinde sudan uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu maddeler iyon değiştirme reçineleri üzerine adsorbe olabilir veya çökebilir. Bu durumda iyon değiştirme reçinelerinin faydalı kullanımı engellenir.

İyon değiştirici grupların üzerinde bulunduğu reçineler su ortamında çözünmez bir yapıdadır. İyon değiştirme kapasitesinin artırılması, sadece reçine üzerindeki iyonların değişimiyle değil aynı zamanda reçine tanecikleri içindeki iyon gruplarının da değişimiyle sağlanabilmektedir. Su ortamındaki iyonlar reçinelere doğru difüze olurken reçinelerdeki iyonlarda su ortamına doğru reçineden ayrılarak difüze olmaktadır (2). Su ortamındaki iyonlar, su moleküllerinin hareketi sayesinde reçinelerdeki değişim noktalarına ulaşmaktadır. Reçinelerdeki gözenekler ne kadar büyük olursa, reçinelerdeki iyonlarda o kadar hareketlilik kazanmaktadır. Böylece iyon değişimi de daha hızlı gerçekleşmektedir. Geniş bir kullanım alanı olan iyon değiştiriciler, su ortamında bulunan bazı maddeler tarafından kirletilebilmektedir. Bu kirlenmeler iyon değiştiricilerin faydalı kullanımlarını sınırlamaktadır. İyon değiştiricilerin kirlenmesine neden olan bazı maddeler yağ ve gres, demir, alüminyum, mangan ve bakır, askıda katı maddeler, polielektrolit, kalsiyum sülfat, magnezyum hidroksit ve kalsiyum karbonat, sülfür, baryum sülfat, organik maddeler, mikroorganizmalar, yükseltgenen maddelerdir. Bu kirleticilerin önemli bir kısmı iyon değiştiricinin geri yıkanması ve normal rejenerasyonu ile reçineden ayrılmamaktadır. İyon değiştiricinin faydalı kullanım kapasitesi bu kirleticiler ile azalmaktadır.

İyon değiştiricilerin moleküler yapısında asidik veya bazik fonksiyonel gruplar bulunmaktadır. İyon değiştiricilerin fiziksel görünümünde herhangi bir değişim olmadan su ortamındaki pozitif veya negatif yüklü iyonlarla temas ettiğinde iyon değişimi gerçekleşmektedir. İyon değiştiriciler çok küçük konsantrasyondaki kirleticilerin giderilmesinde oldukça iyi verim elde edilmektedir. Be nedenle, içme suyu, proses suyu ve değerli maddelerin geri kazanılması amacıyla kullanılmamaktadır. Günümüzde genellikle doğal ve sentetik iyon değiştiriciler kullanılmaktadır. Doğal iyon değiştiriciler için en önemli örnek zeolitlerdir. Zeolitler kompleks alüminyum silikatlar olup Na, K, Ca, Mg ve diğer ilgili iyonları içermektedir. Değişim kapasiteleri sentetik reçinelere oranla daha düşüktür. Pek stabil değildirler. Az asidik (< pH 6,5) veya bazik (> pH 8) ile silisli sularda çözünebilirler. Bu olumsuz yönlerine rağmen ucuz olmaları nedeniyle yine de kullanılmaktadır. Zeolitin yanı sıra, kaolinit ve montmorillonit gibi doğal maddelerde iyon değiştirme amacıyla kullanılmaktadır (4). Doğal iyon değiştiricilerin kapasitelerinin ve dayanımlarının artırılması için çalışmalar yapılmaktadır. Bu çalışmalarda sülfone edilmiş kömürün iyon değiştirme kapasitesinin artırılması sağlanmıştır.

Atık su arıtımında iyon değiştirici yaygın kullanım alanları aşağıda özetlenmiştir;

1 Su yumuşatma: Su kaynaklarında bulunan Ca^{2+} ve Mg^{2+} iyonları, suyun sertliğini artırır. Katyon değiştirici reçineler kullanılarak bu iyonlar Na^+ ile değiştirilerek suyun sertliği düşürülür.

2. Ağır metal giderimi: Katyon değiştirici reçineler, kurşun (Pb^{2+}), cıva (Hg^{2+}) ve kadmiyum (Cd^{2+}) gibi ağır metal iyonlarını sudan uzaklaştırmak için kullanılabilir.
3. Nitrat giderimi: Anyon değiştirici reçineler, nitrat (NO_3^-) gibi zararlı Anyonları suyun içinden temizlemek için kullanılabilir. Bu işlem, özellikle tarım alanlarından kaynaklanan nitrat kirliliğini gidermekte etkilidir.
4. Asidik ve bazik atık suların arıtımı: Asidik veya bazik atık suların pH düzeylerinin ayarlanmasında, iyon değiştirme süreci kullanılarak suyun içeriği dengeye getirilebilir.

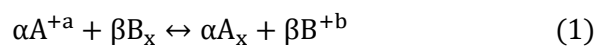
13.1. İyon Değiştirme Mekanizmasını Etkileyen Faktörler

1. İyon Konsantrasyonu: Hedef iyonların çözeltideki konsantrasyonu, değiştirme hızını etkiler. Yüksek konsantrasyonlar, iyonların yüzeye ulaşma hızını artırır. Çözeltideki hedef iyonların konsantrasyonu arttıkça, iyonların yüzeye ulaşma hızı da artar. Ancak, doygunluk noktasına ulaşıldığında hız azalır.
2. pH Düzeyi: pH, iyonların yükünü ve çözünürlüklerini etkiler. Örneğin, belirli pH seviyelerinde bazı iyonlar daha iyi tutulabilir. pH, hedef iyonların yükünü ve çözünürlüklerini etkileyerek değişim hızını etkiler. Örneğin, bazı katyonlar daha asidik ortamlarda daha iyi tutulurlar.
3. Sıcaklık: Sıcaklık, iyonların kinetik enerjisini artırarak difüzyon ve kimyasal etkileşim hızını artırır. Ancak, çok yüksek sıcaklıklar bazı reçinelerin stabilitesini azaltabilir.
4. Reçine Özellikleri: Reçinenin kimyasal yapısı, yüzey alanı ve gözenek boyutu, iyon değiştirme sürecini etkileyen önemli faktörlerdir. Daha fazla yüzey alanı, daha fazla iyon tutma kapasitesi ve daha hızlı etkileşim sağlar.
5. İyon Türü: Değiştirilen ve değiştirici iyonların kimyasal yapıları, etkileşim hızını etkileyebilir. Küçük ve pozitif yük taşıyan iyonlar genellikle daha hızlı bağlanırken büyük ve negatif yük taşıyan iyonlar daha yavaş bağlanabilir.
6. Gözenek Çapı: İyon değiştirici malzemenin gözenek çapı aralığı 0,04-1,0 mm' e kadar geniş bir aralıkta olabilir. İyon değiştirmeye olan meyil, gözenek çapı ile ters orantılıdır.
7. Akış Hızı: Akış hızı az ise yeterli yüzey teması sağlanamaz ve kanallaşmalar oluşur, çok ise temas süresi az olacağından dolayı yeteri kadar iyon aktarımı olamaz.
8. Temas süresi ve yüzey alanı: Temas süresi az olduğunda kütle transferi verimli bir şekilde gerçekleşmez.
9. Çözelti Konsantrasyonu: Çözeltinin konsantrasyonu az olduğunda kütle transferi için itici kuvvet de az olacaktır.

Reçine, sabit iyonik gruplardan dolayı belli bir yüke sahiptir. Bu yük, elektronötralliyeti sağlamak için, zıt yüklü karşı iyonlar tarafından dengelenir. Başlangıçta A karşı iyonunu taşıyan bir reçine, B karşı iyonunu içeren bir çözeltiye konulursa konsantrasyon farkından dolayı, iyonlar arası bir itme gücü oluşur. Bunun sonucunda A katyonları çözeltiye, B katyonları reçine içine difüzlenir. İyon değiştirici olarak günümüzde, en çok reçineler kullanılmaktadır. Ancak birçok doğal maddenin iyon değiştirici özelliği vardır. Toprak, humus, selüloz, yün, protein, aktif karbon kömür, lignin, metal oksitler ve alg ve bakteri gibi canlı hücreleri iyon değiştirme özelliğine sahiptir. (5, 6, 7).

2.2. İyon Değişim Reaksiyonu Dengesi

Genel iyon değişim geri dönüşümlü reaksiyonu için:

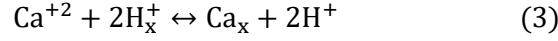


Burada; $\alpha_a = \beta_b$ ve alt simge x = reçineye adsorbe edilen iyonik türleri tanımlayan alt simgedir ve denge ilişkisi:

$$K_B = \frac{[A_x]^\alpha [B^{+b}]^\beta}{[A^{+a}]^\alpha [B_x]^\beta} = \frac{q_A^\alpha C_B^\beta}{C_A^\alpha q_B^\beta} \quad (2)$$

Burada; K_B : seçicilik katsayısıdır.

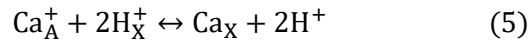
Seçicilik katsayısı K_B gerçek bir denge sabiti değildir ancak deneysel koşullara bağlıdır.



$$K_B = \frac{q_{Ca}/C_{Ca^2}}{q_H/C_{H^+}} \quad (4)$$

13.3. İyon Değişiminde Ayırma Faktörü

İyon değişimi denge ilişkilerini tanımlamak için sıklıkla kullanılan bir diğer "sabit" ise şu şekilde tanımlanan ayırma faktörü α_B 'dir:



$$\alpha_B = \frac{q_{Ca}/C_{Ca^2}}{q_H/C_{H^+}} \quad (6)$$

13.4. İyon Değişim Seçiciliği

Seçicilik katsayısı başlıca iyonun değerliğine, reçinenin tipine ve doygunluğuna, atık sudaki iyon konsantrasyonuna ve atıksuyun pH değerine bağlıdır.

Tablo 1. Katyon ve anyonların seçicilik katsayıları (9).

Katyonlar	Seçicilik	Anyonlar	Seçicilik
Li^{+1}	1.0	HPO_4^{-3}	0.01
H^+	1.3	CO_3^{-2}	0.03
Na^+	2.0	OH^- (tip 1)	0.06
NH_4^+	2.6	SO_4^{-3}	0.15
K^+	2.9	CH_3COO^-	0.2
Mg^{+2}	3.3	HCO_3^-	0.4
Zn^{+2}	3.5	OH^- (tip 2)	0.5-0.65
Mn^{+2}	4.1	NO_2^-	1.3
Ni^{+2}	3.9	HSO_4^-	1.6
Ca^{+2}	5.2	NO_3^-	3.0-4.0

Seçicilik katsayısı K_B ve ayırma faktörü α_B , belirli bir iyon değişim reçinesinin farklı iyon tiplerine olan tercihi doğrudan orantılıdır (8). Aynı konsantrasyondaki farklı iyonlar için bir iyon değiştiricinin göreceli tercihi öncelikle iyonik yük ve iyonik boyut gibi iki faktöre bağlıdır. Daha yüksek değerlikli iyonlar genellikle iyon değişim reçinesi tarafından tercih edilir. Örneğin, katyonik reçinenin genel sıralaması: $Th^{4+} > Al^{3+} > Ca^{2+} > Na^+$; benzer şekilde, anyonik bir reçine sıralaması;

$\text{PO}_4^{3-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$ gerçekleşir. $\text{SO}_4^{2-} > \text{I}^- > \text{NO}_3^- > \text{CrO}_4^{2-} >$ gibi bazı istisnalar da mümkündür. Aynı yüke sahip iyonlar arasında, en küçük hidratlı çapa sahip olan iyonlar reçine tarafından tercih edilir. Reçinenin bir iyonu diğerine tercih etmesi de çapraz bağlanma derecesinden (ve dolayısıyla gözenek boyutundan) etkilenir. Anyonik iyon değiştiricilere göre iyon değişim tercih sıralaması; $\text{CNS}^- > \text{ClO}_4^- > \text{I}^- > \text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{CN}^- > \text{HSO}_4^- > \text{NO}_2^- > > \text{Cl}^- > \text{HCO}_3^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{OH}^- > \text{F}^-$ şeklindedir.

13.5. İyon Değişim Dengesini Tanımlamak İçin Denge İzotermi

Denge modelleri yerine, iki iyonik türün iyon değişimi deneysel denge verileri, Langmuir veya Freundlich denklemlerine benzer adsorpsiyon denklemleri kullanılarak ilişkilendirilir. Bu yaklaşım kullanılırsa, ek deneysel veriler test sütununda toplanır ve buradan atılım eğrileri elde edilebilir (10, 13).

13.6. İyon Değiştiricilerin Kapasitesi

Bir iyon değiştiricinin kapasitesi, kuru değiştiricinin birim kütlesi başına değiştirilebilen iyonik tür miktarıdır. Değişim kapasitesi, reçinedeki mevcut değişim noktalarının sayısının bir fonksiyonudur. Değişim kapasitesi genellikle iyon değişim parçacıklarının kuru ağırlığının gramı başına iyonik türlerin milieşdeğer ağırlık olarak ifade edilir (meq/g). Çoğu iyon değişim reçinesinin kapasitesi 2 - 10 meq/g aralığındadır. pH gibi çalışma faktörleri, değiştiricinin kapasitesini etkileyebilir. Reçinenin tuttuğu bileşiğimin çözeltideki konsantrasyonu ve tipi değiştirme kapasitesine etkilemektedir. Sentetik reçinelerde tipik değişim kapasitesi 2-10 eq/kg reçine; zeolit katyon değiştiricilerde ise 0,05-0,1 eq/kg'dır. İyon değiştirme kapasitesini iyon türünün cinsi, tane boyutu dağılımı, iyon değerliği, sıcaklık ve iyon türünün konsantrasyonu gibi parametreler etkilemektedir (11, 12).

13.7. İyon Değiştirme Kinetiği Süreci

İyon değiştirme kinetiği mekanizmaları sırasıyla (17, 18) aşağıdaki gibidir;

1. Çözeltideki iyonların değişiminin gerçekleştiği katı yüzeyi çevreleyen film veya sınır tabakaya taşınım,
2. İyonların film tabakasından katı yüzeye difüzyonu,
3. İyonların katı gözeneklerinden değişim alanlarına doğru difüzyonu,
4. İyonların reaksiyonla değişimi,
5. Değiştirilmiş iyonların gözeneklerinden katı yüzeyine doğru difüzyonu,
6. Değiştirilmiş iyonların sınır tabaka boyunca difüzyonu ve
7. Değiştirilmiş iyonların çözeltiye taşınımıdır.

13.7.1. Difüzyon Aşaması: Hedef iyonların çözeltiden iyon değiştirici reçinenin yüzeyine ulaşması için difüzyon sürecinden geçmesi gerekir. Bu aşama, çözeltideki iyonların hareketliliği ile ilişkilidir ve genellikle ilk hız aşaması olarak kabul edilir. Bu aşama, genellikle aşağıdaki faktörlerden etkilenir (14):

- a) İyon Konsantrasyonu: Çözeltideki iyon konsantrasyonu ne kadar yüksekse, iyonların reçine yüzeyine ulaşma hızı o kadar artar.
- b) Sıcaklık: Sıcaklık arttıkça, iyonların kinetik enerjisi artar ve difüzyon hızı da yükselir.
- c) Reçine Özellikleri: Reçinenin gözenek boyutu, yüzey alanı ve kimyasal yapısı, difüzyon hızını etkiler.

13.7.2. Kimyasal Etkileşim Aşaması: İyonlar, reçine yüzeyine ulaştıktan sonra kimyasal etkileşim gerçekleşir. Bu aşama, değişim iyonlarının yüzeye tutunma ve bağlanma hızını içerir. Kimyasal etkileşim hızı, aşağıdaki faktörlere bağlıdır:

- a. pH Düzeyi: pH, iyonların yükünü ve çözünürlüklerini etkiler; bu nedenle, uygun pH seçilmelidir.
- b. İyon Türü: Değiştirilen ve değiştirici iyonların kimyasal yapıları, etkileşim hızını etkileyebilir. Örneğin, küçük ve pozitif yük taşıyan iyonlar genellikle daha hızlı bağlanırken büyük ve negatif yük taşıyan iyonlar daha yavaş bağlanabilir.
- c. Sıcaklık: Kimyasal reaksiyon hızı, genellikle sıcaklık ile artar.

13.7.3. Kinetik Modeller

İyon değiştirme kinetiği, farklı modellerle açıklanabilir. Bu modeller, sürecin hızını ve mekanizmasını anlamak için kullanılır (15, 16, 17):

1. Pseudo (Yalancı)-1. derece kinetik model: Bu model, başlangıçtaki değişim oranının zamanla azaldığını varsayar. Genellikle, bu modelin uygulanabilirliği, düşük ve orta konsantrasyonlarda daha yüksektir.

$$\frac{dC}{dt} = -k_1(C - C_e) \quad (7)$$

Burada; C: zaman içindeki iyon konsantrasyonu; C_e: denge konsantrasyonu ve K₁: kinetik hız sabitidir.

2. Pseudo (Yalancı)-2. derece kinetik model: Bu model, özellikle yüksek konsantrasyonlarda geçerlidir ve adsorpsiyon oranını, yüzey üzerindeki boş alanlarla ilişkilendirir.

$$\frac{dC}{dt} = k_2(C - C_e)^2 \quad (8)$$

Burada; K₂: ikinci dereceden hız sabitidir.

3. Difüzyon kontrol kinetiği: Bu model, iyonların çözeltilerden değiştirici yüzeye ulaşmasının hızını belirler. Difüzyon hızı, genellikle Fick'in yasası ile ifade edilir.

$$J = -\frac{D}{dC/dx} \quad (9)$$

Burada; J: akış hızı; D: difüzyon katsayısı; C: konsantrasyon ve x: mesafedir.

13.8. İyon Değiştirme Reçineler

Sentetik iyon değiştirici maddeler, yapılarında asidik veya bazik fonksiyonel gruplar bulunan çözünmez granüllerdir (19). Çapları 0,04 ila 1,0 mm arasında iyon değiştirici küreciklerdir. Bu reçineler doğal reçinelere göre çok kararlı, yüksek kapasiteli ve rejenerasyona dirençli materyallerdir. Su arıtma çalışmalarında çoğunlukla sentetik organik reçineler kullanılmaktadır. Çünkü bu reçinelerin geniş iyon değişim kapasitesi vardır ve rejenerasyonu diğer reçinelere göre daha kolaydır. Ayrıca, sentetik reçineler hem anyon ve hemde katyonları gidermek için modifiye edilebilmektedir. Bu reçineler değişik uygulamalar için çeşitli tuz ve asit veya bazlar ile rejenere edilebilir.

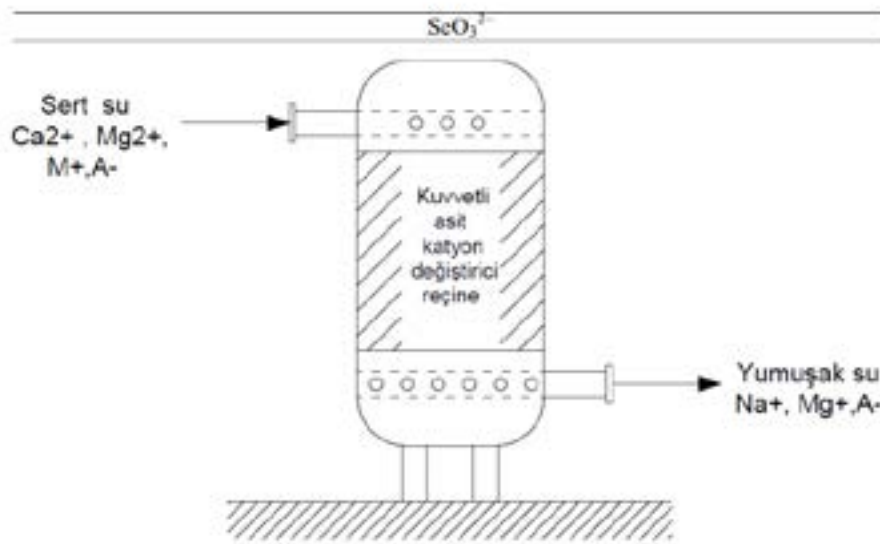
İyon değiştirme işlemi, bir iyon değiştirici reçinenin kullanılması ile gerçekleştirilir. Bu reçineler, pozitif veya negatif yüklü iyonları tutabilen polimer yapıda maddelerdir. Polimerizasyon reaksiyonu sırasında eklenen çapraz bağlama maddesinin miktarı, çapraz bağlama derecesini, yani polimerik

zincirleri birbirine bağlayan (çapraz bağlama) karbon-karbon bağlarının sayısını belirler. Yüksek derecede çapraz bağlama reçineye daha sert bir yapı kazandırır ancak matrisin gözenekliliğini ve daha büyük iyonların içinden yayılma yeteneğini azaltır. Kuvvetli iyon değiştiriciler oldukça iyonize fonksiyonel gruba sahiptir. Sonuç olarak H^+ veya OH^- gruplarını herhangi bir pH'ta kolayca değiştirebilirler. Zayıf iyon değiştiriciler, 7'nin üzerinde (zayıf asit katyon değiştiriciler için) veya 7'nin altında (zayıf bazik anyon değiştiriciler için) bir pH aralığında olmadıkları sürece karşılık gelen asitler veya bazlar gibi, yalnızca kısmen iyonizedir, İyon değişim reçinelerinde en sık bulunan fonksiyonel gruplar (21):

- a) Kuvvetli asidik katyonik değiştirici: Sülfonik grup ($R-SO_3H$)
- b) Kuvvetli bazik anyonik değiştirici: Kuaterner amonyum grubu ($R-R_3N^+OH^-$)
- c) Zayıf asidik katyonik değiştirici: Karboksil grubu ($R-COOH$)
- d) Zayıf bazik anyonik değiştirici: Amin grubu ($R-NH_2$)

13.8.1. Katyon değiştiriciler, Katyon değiştirme prosesi içme sularında istenmeyen çok sayıdaki katyonun giderilmesi için kullanılabilir. Katyon değiştirme, pozitif yük taşıyan iyonları (örneğin Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ vb.) değiştiren reçinelerdir. Genellikle asidik ortamlarda kullanılırlar. Genellikle polimer bazlıdır, polistiren, çapraz bağlı yapılar içerir. Doygun hale geldiğinde, genellikle sodyum klorür ($NaCl$) çözeltisi ile yenilenir. Amonyum katyon değiştiriciler, NH_4^+ iyonlarını tutar. Hidrojeni katyon değiştiriciler, H^+ iyonlarını tutar, asidik ortamda etkilidir.

13.8.1.1. Kuvvetli asidik katyon değiştiriciler: Endüstriyel su arıtma uygulamalarında kullanılan tüm önemli kuvvetli asit katyon değişim reçineleri, fonksiyonel grubu sülfonat olan reçineler oluşturmaktadır. Bu reçinelerdeki fonksiyonel gruplar her pH değerinde tamamen iyonlaşabilmektedir, kuvvetli asit değiştiriciler pH 1-14 aralığında proton vermeye hazırdır.



Şekil 1. Kuvvetli asit katyon değiştirici reçine ile sertlik giderimi (18).

13.8.1.2 Zayıf asidik katyon değiştiriciler: Endüstriyel su arıtma uygulamalarında, zayıf asit katyon değişim reçinesi öncelikle yüksek derecede sertlik ve yüksek derecede alkalinite bulunan yerlerde kullanılır. Bu reçineler $pH > 7$ olmadıkça kolayca proton verme eğiliminde değildir. Bundan dolayı bu

reçinelerinin katyon değiştirme kapasitesi pH'a bağlıdır. pH arttıkça iyon değiştirme kapasitesi de artmaktadır ve pH 10–11'de maksimuma ulaşmaktadır.

13.8.3. Anyon değiştiriciler, negatif yük taşıyan iyonları (örneğin Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^-) değiştiren reçinelerdir. Anyon değiştirme prosesi içme sularında istenmeyen çok sayıdaki anyonun giderilmesi için kullanılabilir. Bu proses ile bikarbonat, karbonat, hidroksit, sülfat, klorür, nitrat, arsenik, selenyum, krom, perklorat, uranyum ve benzer iyonlar giderilebilmektedir. Genellikle bazik ortamlarda kullanılırlar. Polimer bazlıdır ve genellikle amonyum veya amin grupları içerir. Doygun hale geldiğinde, genellikle NaOH gibi bir baz ile yenilenir. Kuaterner amonyum değiştiriciler, RNH_3^+ veya RNH_4^+ gruplarını içerir. Alkali amin grubu değiştiriciler, OH^- iyonları ile değiştirilir.

13.8.3.1. Kuvvetli bazik anyon değiştiriciler: Kuvvetli baz anyon değişim reçineleri, Tip I ve Tip II olarak adlandırılan iki kategoriye ayrılabilir. Tip I reçinesi en yüksek genel bazikliğe sahiptir ve bu nedenle en iyi atık su kalitesini verir. Tip II reçinesi ayrıca anyonik bileşenleri giderir, ancak daha düşük bazikliğe sahiptir ve bu nedenle rejenerasyon döngüsü sırasında daha az kostik gerektirir. Genel olarak, arıtılmış atık sudaki silika konsantrasyonunun kritik olmadığı ve ham suda nispeten yüksek klorür ve/veya sülfat içeriğinin hakim olduğu durumlarda Tip II kuvvetli baz anyon değişim reçinesi önerilir. Tüm kuvvetli baz anyon değişim reçineleri sürekli olarak hidrolize uğrar, reçinede bulunan kuvvetli baz gruplarını zayıf baz gruplarına dönuştüren bir işlemdir. Net sonuç, karbondioksit ve silika gibi zayıf asitleri giderme kapasitesinin kademeli olarak azalmasındır.

13.8.3.2. Zayıf bazik anyon değiştiriciler: Deiyonizasyon alanında, zayıf baz anyon değişim reçinesi öncelikle hidroklorik ve sülfürik asit gibi kuvvetli asitleri gidermek için kullanılır. Kuvvetli baz anyon değişim reçinesinin aksine, zayıf baz reçinesi karbondioksit ve silikayı giderme yeteneğine sahip değildir; ancak klorür ve sülfatları giderme kapasitesi çok daha yüksektir. Reçine jel veya makro gözenekli yapıda olabilir. Organik kirlenme sorunları olmayan suyun arıtımı için, jel tipi zayıf baz reçinesi kullanılır. Organik kirleticiler (hümik ve fulvik asitler) içeren suyun arıtımı için, makro gözenekli zayıf baz anyon reçineleri tercih edilir.

13.9. İyon Değiştirme Mekanizması Aşamaları

13.9.1. Adsorpsiyon Aşaması

a. İyonların yüzeye ulaşması: Hedef iyonlar (örneğin, Ca^{2+} , Mg^{2+} , NO_3^-) çözeltiden iyon değiştirici reçinenin yüzeyine difüzyon yoluyla ulaşır. Bu aşama, iyonların yüzeye ne kadar hızlı ve etkin bir şekilde ulaştığını belirler.

b. Reçine ile etkileşim: İyonlar, değiştirici yüzeyde bulunan aktif sitelere bağlanır. Katyon değiştiriciler, pozitif yüklü iyonları tutarken, Anyon değiştiriciler negatif yüklü iyonları tutar. Bu aşama, iki önemli etki tarafından yönlendirilir:

c. Elektrostatik çekim: İyonlar ve reçine arasındaki yük farkı, iyonların yüzeye bağlanma sürecini etkiler.

d. Kimyasal bağlanma: Bazı durumlarda, iyonlar yüzeye kimyasal bağlarla tutunabilir.

13.9.2. Desorpsiyon Aşaması:

Yer Değiştirme Süreci: Aktif sitelere bağlı olan hedef iyonlar, iyon değiştirici reçinelerdeki karşıt iyonlarla (örneğin, Na^+ , K^+) yer değiştirir. Bu süreç, genellikle aşağıdaki mekanizmalarla gerçekteşir:

- İyonik Değişim: Hedef iyon, reçinedeki karşıt iyon ile yer değiştirerek çözeltide serbest hale geçer.
- Reaksiyonlar: Bazı durumlarda, iyon değişimi kimyasal reaksiyonlarla desteklenebilir.

13.9.3. Rejenerasyon Aşaması

- Doygunluk ve Yenileme: İyon değiştirici reçine, belirli bir süre sonra doymuş hale gelir. Bu durumda, reçinenin etkinliğini artırmak için rejenerasyon işlemi uygulanır. Genellikle bir tuz çözeltisi (örneğin, NaCl) kullanılır. Yenileme Çözeltisi: Reçine, yüksek konsantrasyona sahip bir tuz çözeltisi ile muamele edilir. Bu çözeltideki iyonlar, reçine yüzeyindeki doymuş iyonların yerini alır.
- Giderim: Yenileme sırasında, hedef iyonlar çözeltiden uzaklaştırılırken, karşıt iyonlar yüzeye bağlanır.

13.10. İyon Değiştirme Prosesleri

13.10.1. Yumuşatma

Yumuşatma, sudaki kalsiyum ve magnezyum iyonlarını sodyum iyonlarıyla değiştiren sodyum formunda kuvvetli bir asit katyon değişim reçinesinin kullanımını içerir (20, 22). Temel işlem, alkalinite, klorürler, sülfatlar, nitratlar veya silika gibi diğer kirleticileri gidermez. pH değişmeden kalır. Ancak temel işlem, korozyon potansiyelini artırır. İyon değişim işlemiyle yumuşatmayla ilişkili diğer sorun, tuzlu atıkların bertaraf edilmesi sorunudur.

Servis Döngüsü: $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2(\text{I}) + 2\text{NaR}(\text{s}) \leftrightarrow \text{CaR}_2(\text{s}) + 2\text{NaHCO}_3(\text{I})$	(10)
$\text{MgCl}_2(\text{I}) + 2\text{NaR}(\text{s}) \leftrightarrow \text{MgR}_2(\text{s}) + 2\text{NaCl}(\text{I})$	(11)
sert su + rejenere reçine → tükenmiş reçine + yumuşak su	
Tükenme döngüsü: $\text{CaR}_2(\text{s}) + 2\text{NaCl}(\text{I}) \leftrightarrow 2\text{NaR}(\text{s}) + \text{CaCl}_2(\text{I})$	(12)
$\text{MgR}_2(\text{s}) + 2\text{NaCl}(\text{I}) \leftrightarrow 2\text{NaR}(\text{s}) + \text{MgCl}_2(\text{I})$	(13)
tükenmiş reçine + rejenerant (genel tuz) → rejenere reçine + atık	

Tükenme sırasında reçine, genellikle reçineyi orijinal haline döndüren %15 NaCl içerikli tuzlu su olarak adlandırılan ortak tuzla rejenerasyona tabi tutulur. Tekstil işlemede ve yumuşak suyun gerekli olduğu birçok başka uygulamada kullanılır.

13.10.2. Alkalinite giderme

Alkaliniteyi gidermek için yaygın kullanılan üç yöntem vardır (23):

1. Bölünmüş akışlı alkalinite giderimi: Hidrojen formunda kuvvetli bir asit katyon reçinesi, sodyum formunda kuvvetli bir asit katyon reçinesiyle paralel olarak kullanılır. Birinci üniteden gelen atıksudaki asitlik, ikinci üniteden gelen atıksuda bulunan alkalinite ile nötrleştirilir. Tükenme durumunda, birinci ünite asitle, ikinci ünite ise tuzla rejenere edilir.

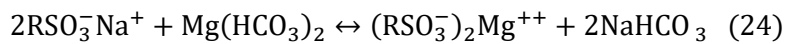
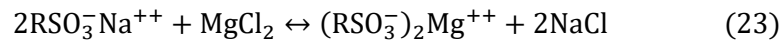
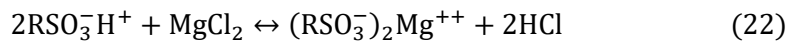
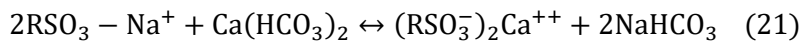
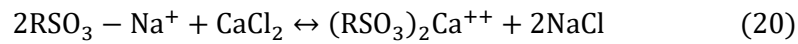
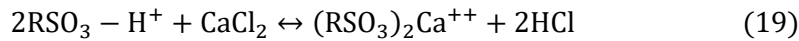
2. Zayıf asit katyon (ZAK) reçinesi kullanılarak alkali giderme: İşlem, sertlik oluşturan alkaliniteyi giderir. Sadece karbonat veya geçici sertliği giderir ve kalıcı sertliği gidermez. Ayrıca, çözünmüş katıların sertlik giderildiği ölçüde azaltır. Reçine tükenme durumuna geldiğinde, rejenerasyon işlemi reçinenin kapasitesinin %105'i kadar asit kullanılarak gerçekleştirilir.

3. ZAK'nin yumuşatıcıyla kombinasyonu: İşlem, hidrojen formunda zayıf asit katyon ünitesi ve seri olarak çalışan bir yumuşatıcının kullanımını içerir. Zayıf asit katyon reçinesi geçici sertliği giderir ve yumuşatıcı kalıcı sertliği giderir. Tükenme durumunda, temel işlem asitle, yumuşatıcı ise tuzla rejenere edilir.

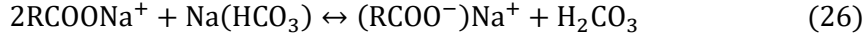
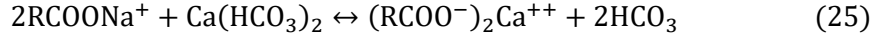
Servis döngüsü; a) Yumuşatma:	
$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + 2\text{HR} \leftrightarrow \text{CaR}_2 + 2\text{NaHCO}_3$	(14)
$\text{MgCl}_2 + 2\text{NaR} \leftrightarrow \text{MgR}_2 + 2\text{NaCl}$	(15)
Sert su + Rejenere reçine → Tükenmiş reçine + Yumuşak su	
$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + 2\text{HR} \leftrightarrow \text{CaR}_2 + 2\text{H}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{CO}_3$	(16)
Geçici sertlik + Reçine → Tükenmiş reçine + Karbonik asit	
$\text{MgCl}_2 + 2\text{HR} \leftrightarrow \text{MgR}_2 + 2\text{HCl}$	(17)
Geçici sertlik + Reçine → Tükenmiş reçine + Serbest mineral asiti	
$\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{HR} \rightarrow 2\text{NaR} + \text{H}_2\text{SO}_4$	(18)
Sodyum tuzu + Reçine → Tükenmiş reçine + Serbest mineral	

13.10.3. Katyon değiştirme prosesi

Katyon değiştirme prosesi içme sularında istenmeyen çok sayıdaki katyonun giderilmesi için kullanılabilir. Bu proses ile kalsiyum, magnezyum, amonyum, baryum, kurşun, radyum iyonları ve benzer iyonlar giderilebilmektedir. Özellikle sertlik giderimi veya suların yumuşatılması amacıyla yaygın kullanımı olan bir prosestir. Kuvvetli asit ve zayıf asit katyonik reçinesi olarak iki tipte katyon değiştirme prosesi vardır. Kuvvetli asit katyon reçinesinde, fonksiyonel grubu sülfonat olan reçineler oluşturmaktadır. Bu reçinelerdeki fonksiyonel gruplar her pH değerinde tamamen iyonlaşabilmektedir. Kuvvetli asit değiştiriciler pH 1-14 aralığında proton vermeye hazırdır. Zayıf asit katyonik reçineler de ise fonksiyonel grubu genellikle karboksilik asitler oluşturmaktadır. Bu reçineler pH>7 olmadıkça kolayca proton verme eğiliminde değildir. Bundan dolayı bu reçinelerinin katyon değiştirme kapasitesi pH'a bağlıdır. pH arttıkça iyon değiştirme kapasitesi de artmaktadır ve pH 10 – 11'de maksimuma ulaşmaktadır. Katyon değiştiren kuvvetli reçinelerin kimyasal formülleri RSO_3^- ile gösterilebilir.

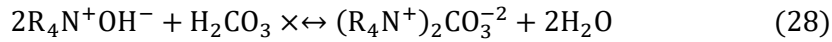
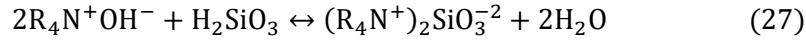


Denklemler sertliği oluşturan temel iki element olan kalsiyum ve magnezyumun reçinede bağlı bulunan sodyum ve hidrojen ile yer değiştirmesi sonucu reçineye bağlanması ve sudan uzaklaştırılması görülmektedir. Reçineye bağlı sodyum ve hidrojen iyonları su ortamına doğru difüze olurken daha yüksek değerlikli olan kalsiyum ve magnezyum reçinelerde tutulmaktadır. Böylece sertlik oluşturan temel iki element su ortamından uzaklaştırılmaktadır. Bu denklemler tersinirdir. Katyon değiştiren zayıf reçinelerin kimyasal formülleri RCOO^- ile gösterilebilir.

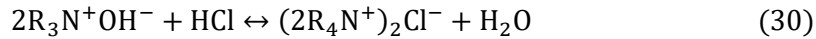
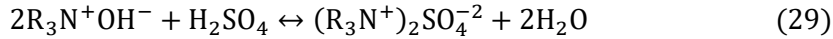


13.10.4. Anyon değiştirme prosesi

Anyon değiştirme prosesi içme sularında istenmeyen çok sayıdaki anyonun giderilmesi için kullanılabilir. Bu proses ile bikarbonat, karbonat, hidroksit, sülfat, klorür, nitrat, arsenik, selenyum, krom, perklorat, uranyum ve benzer iyonlar giderilebilmektedir. Özellikle suların delkalizasyonu için kullanılmaktadır. Kuvvetli baz ve zayıf baz anyonik reçinesi olarak iki tipte anyon değiştirme prosesi vardır. Kuvvetli baz anyon reçinesinde, fonksiyonel grubu amin olan reçineler oluşturmaktadır. Bu reçinelerdeki fonksiyonel gruplar $\text{pH} < 13$ olduğu durumlarda kolayca hidroksil iyonunu verir. Böylece bu tip reçinelerin iyon değiştirme kapasiteleri pH ya bağlı değildir. Kuvvetli baz anyonik reçineler uzun yıllardır suyu demineralize etmek için kullanılır. Ayrıca günümüzde kuvvetli baz anyonik reçineler sudan nitrat, arsenik ve perklorat gidermek için de kullanılmaktadır. Bu sistemler klorür döngüsü ile çalıştırılır ve reçineler NaCl ile rejenere edilir. Zayıf baz anyonik reçineler, tersiyer amin fonksiyonel gruplarından oluşmaktadır. Bu amin gruplarının kalıcı sabit pozitif yükü yoktur. Tersiyer amin grubu bir su molekülü ile birleşik olarak bulunur ve iyonlaşmaz. Bundan dolayı bir iyonu değişme olmaksızın adsorbe eder. Zayıf baz anyon reinler NaOH , NH_4OH veya Na_2CO_3 ile rejenere edilebilir. Anyon değiştiren kuvvetli reçinelerin kimyasal formülleri R_4N^+ ile gösterilebilir.



Anyon değiştiren zayıf reçinelerin kimyasal formülleri R_3N^+ ile gösterilebilir.



13.11. Endüstriyel Atıksu Arıtımında İyon Değişim Proseslerine rnekler

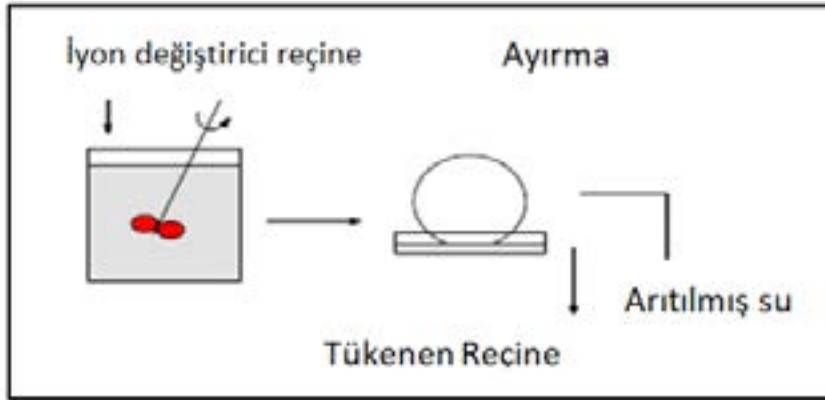
- Elektrokaplama atıksularından ve diğer endüstriyel proseslerden ağır metallerin uzaklaştırılması
- Atıksuyun deşarj edilmeden önce n arıtılması
- Azot kontrolü (atıksulardan amonyum iyonunun uzaklaştırılması)
- Kapalı devre kullanım suyundaki tuz birikiminin uzaklaştırılması (rneğin, soğutma suyu üflemesinden kaynaklanan tuzların uzaklaştırılması)
- Asit ve bazların yeniden kullanılmak üzere saflaştırılması
- Nükleer endüstride radyoaktif kirleticilerin uzaklaştırılması
- Kaplama durulama sularından kromik asidin geri kazanımı
- Asitli bakır kaplama ve nikel kaplama durulama sularından metallerin geri kazanımı
- Karışık durulama sularından metallerin geri kazanımı
- Soğutma suyu devrelerinden kromatların uzaklaştırılması
- Metal asitleme ve aşındırma proseslerinden kullanılmış asitlerin geri kazanımı, arıtılması ve yeniden kullanımı
- Nükleer santrallerin atıksularından radyoaktif bileşenlerin uzaklaştırılması

13.12. İyon Değişim Temel İşlemlerinin Türleri

1. Kesikli sistem
2. Hareketli Yatak İşlemi
3. Sabit Yatak (Kolon) İşlemi

13.12.1. Kesikli Sistem İyon Değiştirici

Atık su çalkalanmış bir tanka yerleştirilir ve iyon değişim reçineleri eklenir. Dengeye ulaşıldıktan sonra reçine filtrelendir ve su eklenir (15, 17, 23).



Şekil 2. Kesikli İyon Değiştirme

İyon Değişim Kesikli Sistem Tasarımı: Bir kesikli sistem sırasında diferansiyel aralıkta, dt , bir iyonik kirletici için kütle dengesi:

$$VdC = KA_p(C - C^*)g dt \quad (31)$$

Burada; V : atık su hacmi (m^3); K : iyon değişim parçacıkları ile atık su arasındaki kütle transfer katsayısı (m/s); A_p : iyon değişim parçacıklarının kümülatif yüzey alanı (m^2); C : iyonik kirletici konsantrasyonu (g/L) ve C^* : t zamanında parçacıktaki q konsantrasyonu ile denge halindeki iyonik kirletici konsantrasyonudur (g/L).

$$t = \frac{1}{KA_p} \frac{dC}{C - C^*} \quad (32)$$

Burada; a : parçacıkların yüzey alanı/sıvı hacmidir. Bu denklem, denge izotermi biliniyorsa ve genel bir zaman olan t 'deki kütle dengesi aşağıda gibi entegre edilebilir:

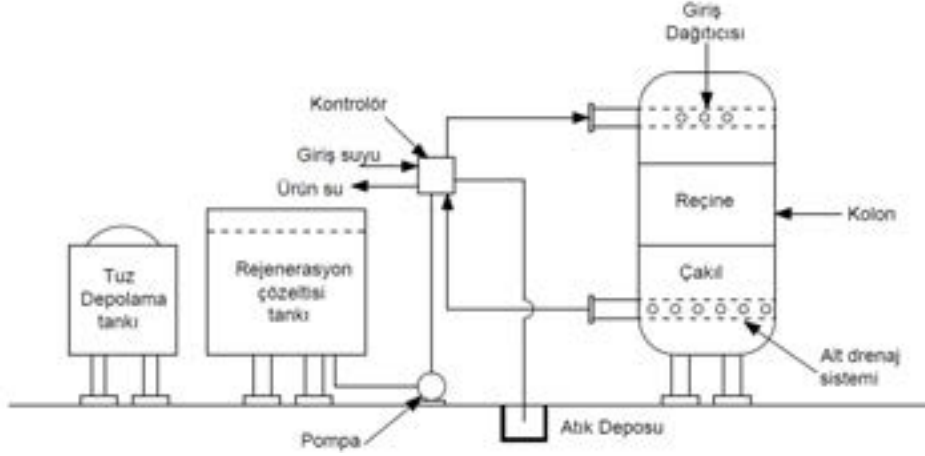
$$V(C_0 - C) = B(q - q_0) \quad (33)$$

Burada; "o" alt simgesi başlangıç konsantrasyonlarını gösterir.

İyon değişimi transfer işleminin ilk aşamalarında: $C \gg C^*$

$$t \cong \frac{1}{Ka_p} \ln \frac{C_0}{C} \quad (34)$$

Bu denklem, atıksu içindeki kirletici konsantrasyonunun istenen bir seviyeye düşmesi için gereken süreyi yaklaşık olarak tahmin etmek için kullanılabilir.



Şekil 3. İyon Değişirme Temel İşlemleri (3).

13.12.2. Hareketli Yatak İyon Değişim İşlemi

Reçine ve atık su kolonda ters yönde hareket eder. İşlem sürekli. Bu, yalnızca atık suyun kolona sürekli olarak beslenip çıkarılması değil aynı zamanda taze reçinenin eklenmesi ve kullanılmış reçinenin çıkarılması anlamına gelir. Kullanılmış reçine daha sonra yeniden üretilir ve kolona geri beslenir.

13.12.3. Sabit Yataklı İyon Değişim Kolonları

Eş zamanlı İyon Değişim Kolonu: Eş zamanlı terimi, rejenerasyon solüsyonunun akış yönünün (bir döngünün sonunda) gelen atık suyun akış yönüyle aynı olduğunu belirtir. Eş zamanlı çalışma, en verimli olmasa da, basit tasarımı ve çalışması nedeniyle en yaygın olanıdır. Rejenerasyon 1 - 5 N asit veya baz çözeltisiyle gerçekleştirilir. Tipik kolon yüksekliği: 0,6 - 1,5 m ve atık su akış hızı, 8 - 40 yatak hacmi/saattir.

Karşı Akım Sabit Yataklı İyon Değişim Kolonu: Bu kolonlarda rejenerasyon çözeltisi atık suyunu zıt yönde kolona girer. Bu, rejenerasyon sürecinin verimliliğini artırır ve daha az miktarda kullanılmış rejenerasyon çözeltisinin kullanılmasıyla sonuçlanır. Bu yaklaşım ayrıca daha yoğun rejenerasyon çözeltisinin reçinenin "daha temiz" kısmıyla önce temas etmesini sağlar.

13.12.3.1. Sabit Yataklı İyon Değişim Proseslerinin Tasarımı

Sabit yataklı iyon değişim kolonları, sabit yataklı adsorbanlarla birçok ortak benzerliğe sahiptir. Örneğin, sabit yataklı iyon değişim kolonlarında, adsorpsiyon bölgesine benzer bir "değişim bölgesi" oluşur ve kırılma noktasına ulaşılan kadar kolon boyunca ilerler. Adsorpsiyon sabit yataklı kolonların tasarımı için açıklanan yaklaşıma benzer bir yaklaşım kullanılarak gerçekleştirilebilir. İyon değişiminin yük taşınması ve elektronötrallite ile de ilişkili olduğu gerçeğini hesaba katmak için daha karmaşık modeller de mevcuttur.

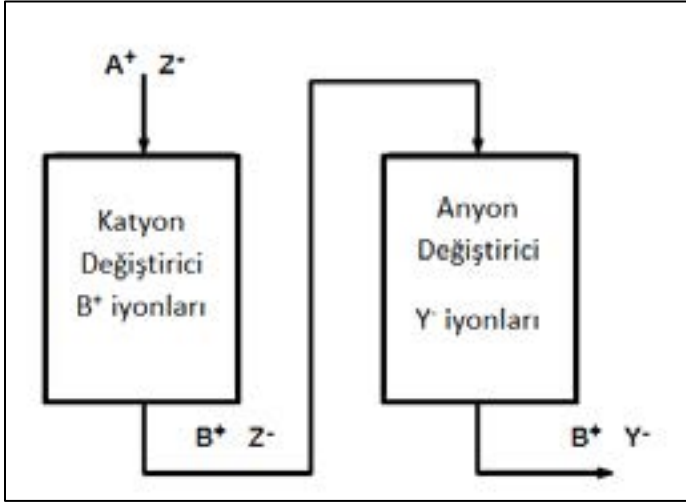
Sabit yataklı iyon değişim performansının tahmini için basitleştirilmiş yöntem kullanılır. Kırılma noktasındaki kirletici için kütle dengesinden:

$$q_B B = \xi q_{S_0} B = Q t_B \left(C_0 - \frac{C_B}{2} \right) \quad (35)$$

Burada; q_{S_0} : iyon değiştiricinin belirli bir iyon için doyma kapasitesi ve z : yatağa adsorbe edilen kirletici miktarı /yataкта adsorbe edilebilecek maksimum kirletici miktarıdır.

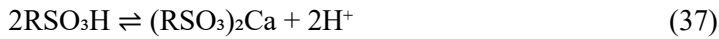
Gereken süre:

$$t_B = \frac{q_B B}{\left(Q C_0 - \frac{C_B}{2} \right)} = \frac{\xi q_{S_0} B}{\left(C_0 - \frac{C_B}{2} \right)} \quad (36)$$



şekil 4. İki Aşamalı İyon Değişim Kolonları (3)

Sabit yataklı kolonlarda kullanılan iyon değiştiricilerin rejenerasyonu genellikle yerinde gerçekleştirilir. Bu işlem, kolondan rejenerasyon çözeltisi – iyon değiştiricinin türüne bağlı olarak genellikle kuvvetli bir asit veya kuvvetli bir baz geçirilerek yapılır. Çünkü iyon değişim reaksiyonları geri dönüşümlüdür. Reçine tarafından daha önce adsorbe edilmiş iyonlar, reçinenin daha az tercih ettiği iyonlar olsa bile, yüksek derişimdeki H^+ (veya OH^-) iyonları sayesinde yerlerinden edilebilir. Bu şekilde, iyon değişim yatağı rejenere edilir. Örneğin, kuvvetli asidik bir kation değiştirici kullanıldığında, aşağıdaki gibi geri dönüşümlü bir reaksiyon söz konusudur:



Bu reaksiyon, kolondan kuvvetli bir asit geçirilmesiyle sol tarafa doğru kaydırılarak kalsiyum iyonlarının (Ca^{2+}) reçineden uzaklaştırılması sağlanır. Rejenerasyon amacıyla asit veya bazlar dışında bazı konsantre tuz çözeltileri (örneğin NaCl) de kullanılabilir. Bu durumda, yenilenen reçine, kullanılan çözeltideki iyonla (örneğin H^+ yerine Na^+) yüklenmiş olur.

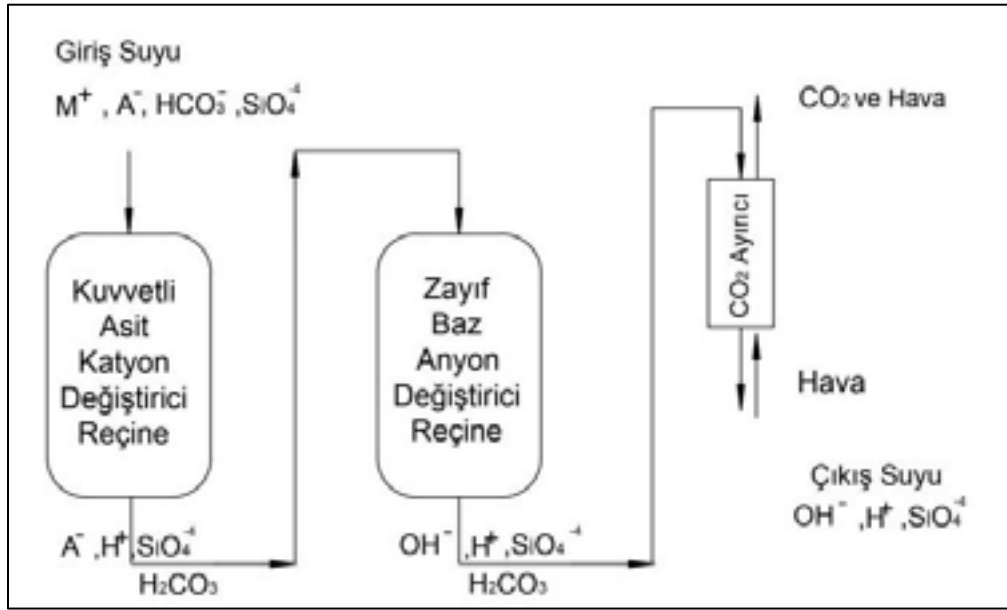
13.12.4. Karma Yataklı İyon Değişim Kolonu

Bu tip kolonda iki tip reçine parçacığı (biri katyonik diğeri anyonik) karıştırılır ve kolona yerleştirilir. Atık su kolondan geçerken neredeyse tam deiyonizasyon gerçekleşir. Bu tip kolondan çıkan atık çok saf olmasına rağmen rejenerasyon verimsizdir. Rejenerasyon ancak geri yıkama gerçekleştikten sonra

gerçekleştirilebilir, bu esnada reçine parçacıkları sınıflandırılır. Daha sonra kolon tekrar hizmete girmeden önce reçine parçacıklarını yeniden karıştırmak için hava kullanılır.

Tablo 2. Karma iyon değişim kolonu özellikleri (13).

İyon değiştirici parçacık çapı	0.4-0.8 mm
Yatak yüksekliği	0.6-2.5
Yükseklik-Çap oranı	2:1
Yatak genişliği	%25-50
Hidrolik Yükleme	1.4-6.8 L/m ² s



Şekil 5. Kuvvetli asit katyonik ile zayıf baz anyonik reçineler ile demineralizasyon (16).

Farklı dizayn edilen iyon değiştiriciler farklı özellikleri açısından Tablo 3'da karşılaştırılmıştır.

13.13. İyon Değiştirme Tasarımı

İyon değiştirme prosesi, iyon değiştirme reçinelerinin bulunduğu kolon, rejenerasyon ve geri yıkama ünitelerinden oluşmaktadır. Atık su arıtımında iyon değiştirici kolonların tasarımı için kullanılan temel denklemler (3, 13, 15, 16):

13.13.1. İyonik Yük Hesaplamaları

Her iyon değişim prosesi, belirli bir iyon yükünü gidermek veya değiştirmek amacıyla tasarlanır. İyon değiştirici kolonların tasarımında ilk adım, atıksudaki iyon yükünü belirlemektir.

Katyon yükü hesaplaması:

$$C_c = [Ca^{+2}] + [Mg^{+2}] + [Na^+] + [K^+] + \dots \quad (38)$$

Anyon yükü hesaplaması:

$$C_a = [Cl^-] + [SO_4^{2-}] + [NO_3^-] + [HCO_3^-] + [SiO_2] + \dots \dots \quad (39)$$

Burada; C_c ve C_a : sırasıyla katyon ve anyon derişimleridir (meq/L).

Tablo 3. İyon değiştiricilerin karşılaştırılması (13, 18).

Aritım	Anyon veya Katyon	Ön Filtreler	Yaygınlık	Su Uygulamaları	Yatırım Maliyet	Yaşam döngüsü maliyeti
Sabit yataklı, tek kademeli	Herhangi biri	Genel	Çok genel	Konut, ticari, endüstriyel yumuşatma Büyük belediye tesisleri- Hedeflenen kirleticiler	Orta	Düşük
Sabit yataklı, çok kademeli	Her ikisi	Genel	Genel	Gıda, içecek ve tıbbi amaçlı yüksek saflıkta su Deiyonize su Büyük belediye tesisleri	Yüksek	Orta
Sabit yataklı, karışık	Her ikisi	Genel	Genel	Arıtılmış suyun parlatılması-Tek kullanımlık kartuşlar-Nükleer enerji-Buhar jeneratörü üfleme	Yüksek	Orta
Hareketli Yatak, Askıda	İkisinden biri	Opsiyone l	Nadir	Büyük belediye tesisleri-Endüstriyel uygulamalar	Orta	Yüksek
Magnetik	Anyon	Opsiyone l	Nadir	Büyük belediye tesisleri	Orta	çok yüksek
Biyolojik	Anyon	Opsiyone l	Çok nadir	Pilot tesis ve alışmalar	Bilinmiyor	Bilinmiyor

13.13.2. İşletme Yüğü Hesabı

Katyon ve anyon yükleri (eşd/döngü)

$$Y_c = C_c \cdot Q \quad (40)$$

$$Y_a = C_a \cdot Q \quad (41)$$

Burada; Y_c ve Y_a : sırasıyla katyon ve anyon yükleri (eq) ve Q : işlemden geçirilen toplam su hacmidir (m^3).

13.13.3. Reçine Hacmi Hesaplaması

Kuvvetli asidik katyon değiştirici reçine hacmi (L):

$$V_c = \frac{Y_c}{C_{isl}^{(SAC)}} \quad (42)$$

Kuvvetli bazik anyon değiştirici reçine hacmi (L):

$$V_a = \frac{Y_a}{C_{i\text{şl.}}^{(\text{SBA})}} \quad (43)$$

Burada; $C_{i\text{şl.}}^{(\text{SAC})}$: kuvvetli asidik katyon değiştirici reçinenin işletme kapasitesidir (eq/L) ve $C_{i\text{şl.}}^{(\text{SBA})}$: kuvvetli bazik anyon değiştirici reçinenin işletme kapasitesidir (eq/L).

13.13.4. Özgöl Debi (BV/h) Hesabı

Reçine yatağının tasarımında, suyun yataktan geğiş hızı belirlenmelidir.

$$Q_{\text{sp}} = \frac{Q}{V} \quad (44)$$

Burada; Q_{sp} : spesifik debi (yatak hacmi/ sa, BV/sa) ve V : toplam reçine hacmidir (m^3).

Tasarım sınırları: Genel olarak, iyon değiştirici kolonlar için BV/sa aralığı $5\text{-}50 \text{ sa}^{-1}$ arasında seçilir. Karışık yataklı üniteler (Mixed Bed, MB) en az 12-15 BV/sa olacak şekilde tasarlanmalıdır.

13.13.5. Basınç Kaybı Hesabı

İyon değiştirici kolonların tasarımında basınç kaybı önemli bir parametredir.

$$\Delta P = K \cdot Q^n \quad (45)$$

Burada; ΔP : yatak boyunca basınç düşüşüdür (bar veya kPa); K : reçineye ve kolon tasarımına bağlı bir katsayıdır ve n : debiye bağlı bir üstel faktördür (genellikle 0.5-1.0 arasında değişir).

13.13.6. Rejenerasyon Kimyasal Madde Tüketimi

İyon değiştirici kolonların verimli çalışabilmesi için belirli bir miktarda rejenerant kimyasal madde kullanılır.

Asit (HCl veya H_2SO_4) tüketimi:

$$V_{\text{HCl}} = Y_c \times \text{Rejenerasyon Faktörü} \quad (46)$$

Baz (NaOH) tüketimi:

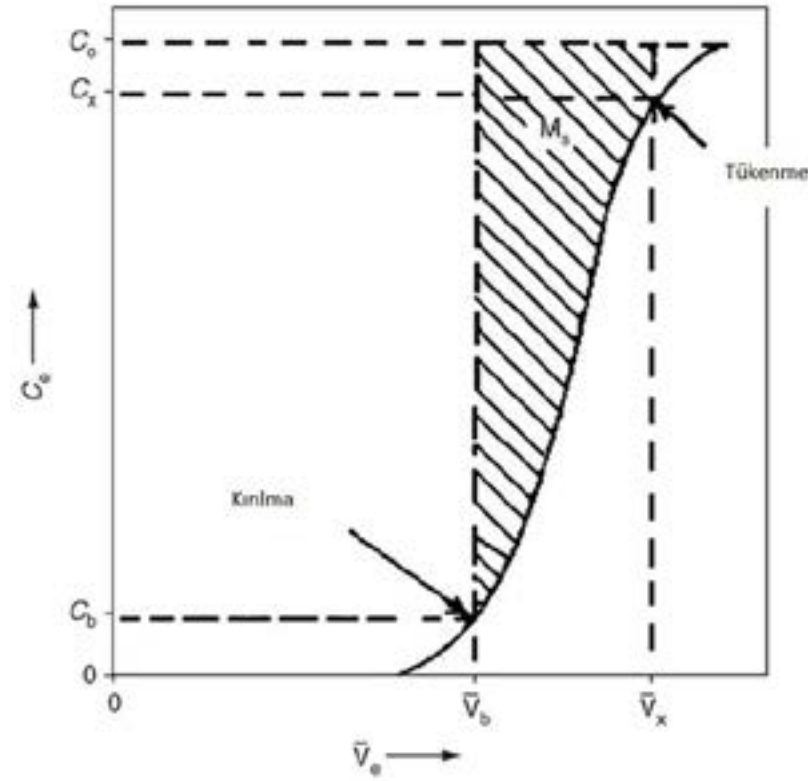
$$V_{\text{NaOH}} = Y_a \times \text{Rejenerasyon Faktörü} \quad (47)$$

Burada rejenerasyon faktörü, kullanılan rejenerasyon kimyasal maddenin verimliliğine bağlıdır.

13.13.7. Ölçek Büyütme Yaklaşımı

Bu yöntem karbon soğurma kolonlarının tasarımı için Fornwalt ve Hutchins tarafından geliştirilmiştir. Gerekli temel deneysel veri, tasarlanacak kolonla, birim zamanda yatak hacmi (YH) olarak ifade edilen aynı sıvı akış hızında (Q_b) işletilen, laboratuvar ya da deneme ölçeğindeki bir kolondan elde edilen bir sıçrama eğrisidir. Temas süresi T_c , ϵ/Q_b 'ye eşit (ϵ ; gözenek kesri) olduğuna göre tasarım

kolonu deney kolonu ile aynı temas süresine sahip olacaktır. Q_b değeri genellikle 0,2-3,0 yatak hacmi/saat'tir.



Şekil 7. İyon değiştirme kolonunda konsantrasyon değişimi

Tasarım kolonu yatak hacmi;

$$\text{Yatak hacmi (YH)} = \frac{Q}{Q_b} \quad (48)$$

Burada; Q: tasarım sıvı akış hızıdır. Tasarlanan kolon için reçinenin kütlesi ya da ağırlığı M;

$$M = \text{YH}/(\rho_s) \quad (49)$$

Burada; ρ_s : reçine yoğunluğudur. Laboratuvar ya da deneme ölçeğindeki bir kolondan elde edilen bir sıçrama eğrisinden, tasarlanan kolon için izin verilebilir bir çıkış suyu konsantrasyonunda (C_a), sıçrama hacmi (V_a) bulunur.

Reçine birim kütlesi başına arıtılan sıvı hacmi;

$$\overline{V_B} = \frac{V_B}{M} \quad (50)$$

Burada; M: deney kolonundaki reçine kütlesidir. Tasarlanan kolon için saatte tüketilen reçine kütlesi M_t ;

$$M_t = \frac{Q}{V_B} \quad (51)$$

Burada; Q_s : tasarım sıvı akış hızıdır. Sıçrama süresi T;

$$T = \frac{M}{M_t} \quad (52)$$

Burada; M: tasarlanan kolondaki reçine kütlesidir. Tasarlanan kolon için izin verilebilir bir sıçrama konsantrasyonunda (C_a) hesaplanan sıçrama hacmi;

$$V_B = Q \cdot T \quad (53)$$

13.13.8. Kinetik Yaklaşım

Bu yöntem Thomas tarafından geliştirilen bağıntılara dayanan bir kinetik eşitlik kullanılır. Gerekli temel deneysel veri, laboratuvar ya da deneme ölçeğindeki bir kolondan elde edilen bir sıçrama eğrisidir.

$$\frac{C}{C_0} \cong \frac{1}{1 + e^{\frac{k_1}{Q}(q_0 M - C_0 V)}} \quad (54)$$

Burada; C: çıkış suyundaki çözünen derişimi; C_0 : giriş suyundaki çözünen derişimi; k_1 : hız sabiti; q_0 : soğrulan çözünenin en yüksek katı evre derişimi; M: reçine kütlesi; V: kolondan geçen su hacmi-L ve Q: akış hızıdır (L/saat);

Sol tarafın sağ tarafa eşit olduğu kabul edilerek;

$$1 + e^{\frac{k_1}{Q}(q_0 M - C_0 V)} = \frac{C_0}{C} \quad (55)$$

Gerekli düzeltmeler yapılarak her iki tarafın doğal logaritması alınır;

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = \frac{k_1 q_0 M}{Q} - \frac{k_1 C_0}{Q} V \quad (56)$$

Bu eşitliğin $y = b + mx$ türünde bir doğru eşitliği olduğu görülebilir. Terimler;

$$y = \ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right); x = V; m = \frac{k_1 C_0}{Q}; b = \frac{k_1 q_0 M}{Q} \quad (57)$$

13.14. İyon Değişimi Tasarım Örnekleri-1

Örnek 1.

1. Döngü başına arıtılacak su miktarını ve uzaklaştırılacak ağır metal miktarını belirleme:

Sudan uzaklaştırılacak ağır metal iyonları, sodyum formunda çalışan bir katyon değişim reçinesi kullanılarak sudaki ağır metal katyonlarının sodyum iyonlarıyla değiştirilmesi prensibine dayanmaktadır. Reçine, sulu sodyum klorür çözeltisi ile rejenerasyon yapılır. Arıtılacak toplam su miktarı:

$$Q_T = (1.248 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{sa}) \times (4 \text{ sa/döngü}) = 5.137 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{gün}$$

Ağır metal miktarını belirlerken arıtılmış suda 1 ppm ağır metal kalmasına izin verilmeyeceği kabul edilmiştir. Bu, konservatif bir yaklaşım olup, tamamen giderme varsayılmıştır. Gelen suyun ağır metal konsantrasyonu ppm(CaCO_3 eşdeğeri olarak) verilmiştir. Bu değeri, reçine üreticisinin kapasite

verileriyle uyumlu birimlere dönüştürmek gereklidir. Toplam 200 mg/L ağır metal giderilecektir. 1 grain/gallon (g/gal) = 17.1 mg/L (ppm)

$$\frac{(200 \text{ ppm}) \times (5.137 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{döngü})}{(17.1 \text{ ppm})/(\text{g. galon})} = 0.0601 \text{ kg CaCO}_3/\text{gün}$$

2. Rejenerasyon seviyesini ve reçine kapasitesini belirleme: Ağır metal iyonlarını uzaklaştırmada optimum rejenerasyon seviyesi her uygulama için farklıdır. Rejenerasyon seviyesi, rejenerasyon için kullanılan NaCl miktarı (kg/m³), geçiş (iyon değiştirilmeyen ve arıtılmış suda kalan miktar) ve çalışma kapasitesi ile ilişkilidir.

Reçine üreticisinin verilerine göre:

Optimum rejenerasyon seviyesi = 68 kg NaCl/m³ (4 lb NaCl/ft³).

Havalandırma faktörü = 0.9

Optimum rejenerasyon seviyesi: 68x0.9 = 61.2 kg NaCl/m³

3. Gerekli reçine hacmini belirleme:

Ağır metal yükü/döngü = 0.0601 kg CaCO₃/döngü

Reçine kapasitesi = 36 kg/m³

Gerekli reçine hacmi: $\frac{0.0601}{61.2} = 9.8175 \times 10^{-4} \text{ m}^3$

Eğer sürekli su üretimi sağlanacaksa, bir ünite çalışırken diğeri rejenerasyon sürecinde olmalıdır veya birkaç saatlik su üretimi için depolama tankı sağlanmalıdır.

4. Kolon çapı, basınç düşüşü ve geri yıkama gereksinimlerini belirleme:

Normal lineer hız = 9.75 – 24.4 m³/(sa.m³)

Yatak derinliği = 0.9 - 0.8 m

Kolon boyutları deneme yanılma yöntemiyle belirlenmiştir. 50 cm yatak yüksekliği varsayalım.

Kesit alanı hesaplama: $A = \frac{\text{Reçine hacmi}}{\text{Yatak yüksekliği}} = \frac{9.8175 \times 10^{-4}}{0.5} = 1.9635 \times 10^{-3} \text{ m}^2$

Kolon çapı hesaplama: $D = \sqrt{\left(\frac{4 \times \text{kesit alanı}}{\pi}\right)} = \sqrt{\left(\frac{4 \times 1.9635 \times 10^{-3}}{\pi}\right)} = 0.05 \text{ m}$

Kolon yüksekliği (geri yıkama için boşluk dahil): Kolon yüksekliği = 2xyatak yüksekliği = 1.0 m

Basınç düşüşü: 1 m yatak derinliği için basınç düşüşü= 4.14 kPa

Toplam basınç düşüşü= $4.14 \times 0.5 = 2.07$ kPa

Geri yıkama hızı: $V_{GY} = 15.6 \times 1.9635 \times 10^{-3} = 0.0306$ m³/sa

Toplam su ihtiyacı: $0.0306 \times \left(\frac{1}{60}\right) \times 15 = 0.4594$ m³/sa

5. Rejenerant gereksinimi ve akış hızı:

NaCl rejenerasyon seviyesi = 64 kg NaCl/m³

Gerekli tuz miktarı = 0.064 kg NaCl/döngü

Rejenerant %10'luk çözelti olarak verilir. Gerekli hacim:

$$V = \frac{0.064}{0.1 \times 8.94 \times 0.45 \times 1.248 \times 10^{-6}} = 131.455 \text{ m}^3/\text{döngü}$$

Rejenerasyon besleme debisi:

$$Q_B = 1.248 \times 10^{-3} \times 9.8175 \times 10^{-4} = 4.318 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{sa}$$

6. Durulama Suyu Gereksinimi

Durulama suyu ihtiyacı = 25-50 gal/ft³

Ortalama olarak 35 gal/ft³ kabul edilmiştir

Gerekli durulama suyu=

$$GDS = \frac{1.3248 \times 9.8175 \times 10^{-4}}{(0.305)^3} = 0.0458 \text{ m}^3/\text{döngü}$$

Örnek 2.

Bir endüstriyel atıksu arıtma tesisinde iyon değiştirici reçine kullanılarak ağır metal iyonlarının giderilmesi hedeflenmektedir. Atıksu, Pb²⁺ içermektedir ve izin verilen maksimum çıkış konsantrasyonu 0.1 mg/L'dir.

Atıksu debisi: 200 m³/gün; giriş Pb²⁺ konsantrasyonu: 25 mg/L; çıkış Pb²⁺ konsantrasyonu (hedef): 0.1 mg/L; iyon değiştirici reçinenin kapasitesi: 150 mg Pb²⁺/g reçine; reçine yatağının hacmi: 5 m³; reçine yoğunluğu: 750 g/L; rejenerasyon aşaması her 5 günde bir yapılmalıdır.

Çözüm:

Giderilmesi Gereken Pb²⁺ Miktarı:

$$C_g = C_{giriş} - C_{çıkış} = 25 - 0.1 = 24.9 \text{ mg/L}$$

$$\text{Giderilen Pb}^+ = Q \cdot C_g = (200000 \text{ L/gün}) \times (24.9 \text{ mg/L}) = 4.98 \text{ kg/gün}$$

$$\begin{aligned} \text{Toplam reçine kütlesi} &= (\text{Reçine yoğunluğu}) \times (\text{Reçine hacmi}) = 750 \text{ mg/L} \times 5000 \text{ L} \\ &= 3750000 \text{ mg} = 3.75 \text{ kg} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Toplam Pb}^{+2} \text{ tutma kapasitesi} &= \text{Toplam reçine kütlesi} \times \text{Reçine kapasitesi} = 3750000 \times 150 \\ &= 562.5 \text{ kg} \end{aligned}$$

$$t_{\text{doygunluk}} = \frac{\text{Reçinenin toplam Pb}^{+2} \text{ tutma kapasitesi}}{\text{Günlük giderilen Pb}^{+2} \text{ miktarı}} = \frac{562.5}{4.98} = 112.95 \text{ gün} \cong 113 \text{ gün}$$

Referanslar

1. Alley, E. R. (2000). *Water quality control handbook*. McGraw-Hill.
2. Amirtharajah, A., & O'Melia, C. R. (1999). *Water quality and treatment* (5th ed.). American Water Works Association.
3. Ardalı, Y. İyon Değiştirme. <https://avys.omu.edu.tr>
4. Corbitt, R. A. (1990). *Standard handbook of environmental engineering*. McGraw-Hill.
5. Corbitt, R. A. (1989). *Wastewater disposal*. McGraw-Hill.
6. Davis, M. L., & Cornwell, D. A. (1998). *Introduction to environmental engineering* (3rd ed.). McGraw-Hill.
7. Eckenfelder, W. W. J. (2000). *Industrial water pollution control* (3rd ed.). McGraw-Hill.
8. Hammer, M. J., & Hammer, M. J. (Eds.). (1996). *Water and wastewater technology* (3rd ed.). Prentice-Hall.
9. Hill, M. (1999). *Water quality and treatment: A handbook of community water supplies* (5th ed.). American Water Works Association.
10. Hussain, A., & Bhattacharya, A. (2019). *Advanced design of wastewater treatment plants: Emerging research and opportunities*. IGI Global. <https://doi.org/10.4018/978-1-5225-9458-1>
11. Krofta, M., & Wang, L. K. (1984). Proceedings of the American Water Works Association, Water Reuse Symposium III, 2, 881–898.
12. Krofta, M., & Wang, L. K. (1986). *Tertiary wastewater treatment* (Technical Report No. PB88-168133/AS). US Department of Commerce, National Technical Information Service.
13. Wang, L. K., Hung, Y.-T., & Shammas, N. K. (Eds.). (2005). *Physicochemical treatment processes* (Vol. 3). Humana Press.
14. McKetta, J. J. (Ed.). (1993). *Unit operations handbook*. Marcel Dekker.
15. Metcalf, & Eddy. (1991). *Wastewater engineering—Treatment, disposal and reuse*. McGraw-Hill.
16. Metcalf & Eddy Inc. (2002). *Wastewater engineering: Treatment disposal reuse* (4th ed.). McGraw-Hill.
17. Reynolds, T., & Richards, P. A. (1982). *Unit operations and processes in environmental engineering* (2nd ed.). PWS Publishing Company.
18. Farrokhpay, S. (Ed.). (2021). *Water treatment plants: Technology and approaches* [E-book]. ARCLER Press. <https://www.arclerpress.com>
19. Tahir, M. S., Sagir, M., & Tahir, M. B. (2023). *Advances in water and wastewater treatment technology*. Springer.
20. Wang, L. K., Hung, Y. T., & Shammas, N. S. (Eds.). (2005). *Physicochemical treatment processes*. Humana Press.
21. Wang, L. K., Hung, Y. T., Lo, H. H., & Yapijakis, C. (Eds.). (2004). *Handbook of industrial and hazardous wastes treatment*. Marcel Dekker.
22. Water Environment Federation (WEF) & American Society of Civil Engineers (ASCE). (1998). *Design of municipal wastewater treatment plants* (4th ed.).
23. Wang, L. K., Hung, Y. T., Lo, H. H., Taricska, J. R., & Li, K. H. (2004). Handbook of environmental engineering, volume 3: Physicochemical treatment processes. In L. K. Wang, Y.-T. Hung, & N. K. Shammas (Eds.). Humana Press.

14. FİLTASYON

Filtrasyon, atıksudan bir filtre aracılığıyla katı parçacıkları ve diğer kirleticileri tutar. Bu işlem, filtrasyon malzemesinin gözenek boyutuna ve yapısına bağlı olarak gerçekleşir (1).

Filtrasyonun Çeşitleri;

1. **Gravite Filtrasyonu:** Sıvının yerçekimi etkisiyle filtreden geçişi sağlanır.
2. **Vakum Filtrasyonu:** Sıvı, vakum oluşturularak filtre üzerinden çekilir. Bu yöntem, filtrasyon hızını artırır ve daha verimli bir ayırım sağlar.
3. **Basıncılı Filtrasyon:** Sıvı, filtre üzerinden basınç uygulayarak geçirilir. Yüksek akış hızları ve katıların daha etkili bir şekilde ayrılması sağlanır.
4. **Membran Filtrasyonu:** Polimer veya seramik membranlar kullanılarak gerçekleştirilen bu yöntem, moleküler seviyede ayırım sağlar. Mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ve ters osmoz gibi teknikleri içerir.

Filtrasyonun Kullanım Alanları:

1. Endüstriyel Atık su Arıtımı: Kimya, gıda, tekstil ve maden endüstrileri gibi alanlarda, atıksu katı maddelerin uzaklaştırılması için kullanılır (1, 2, 3).
2. Su Arıtma Tesisleri: Su kalitesini artırmak amacıyla filtrasyon sistemleri uygulanır.
3. Laboratuvar Uygulamaları: Kimyasal analizler ve deneylerde sıvıların hızlı bir şekilde filtrelmesi gerektiğinde tercih edilir.

Su arıtma tesisleri ve endüstriyel atıksu arıtımında filtrasyon, etkili bir katı ayırım yöntemi olarak önemli bir yer tutar. Farklı filtrasyon teknikleri, atıksuyun kalitesini artırmak ve çevresel etkilerini azaltmak için çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır. Filtrasyon sistemlerinin tasarımı, işletimi ve bakımı, atıksu arıtımında başarı için kritik öneme sahiptir. Bu tasarım süreci, uygun ekipman seçimi, sistem bileşenlerinin entegrasyonu ve işletme koşullarının belirlenmesini içerir. Atıksu arıtımında filtrasyon tasarımında dikkate alınması gereken temel unsurlar aşağıda verilmiştir:

a. Filtrasyon Ünitesi:

Filtre Malzemesi: Filtrasyon işlemi için uygun malzeme seçilmelidir. Kullanılan filtreler, cam elyafı, polyester, kağıt veya özel membranlardan oluşabilir. Filtre malzemesi, sıvının özelliklerine ve arıtma hedeflerine göre belirlenmelidir.

Filtre Gözenek Boyutu: Filtrenin gözenek boyutu, tutulması gereken katıların boyutuna göre seçilmelidir. Mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon ve ters osmoz gibi farklı gözenek boyutları olan filtreler kullanılabilir.

b. Filtrasyon Tankı:

Filtrasyon tankı, sıvının giriş ve çıkış noktalarını dikkate alarak tasarlanmalıdır. Tankın hacmi, işlenecek atıksu miktarına göre hesaplanmalıdır. Sıvının tank içine eşit dağılımını sağlamak için dağıtım sistemleri kullanılmalıdır. Bu, filtre yüzeyine homojen bir akış sağlamak için önemlidir. Filtrasyonun hızını artırmak için vakum veya basınç uygulayan sistemler kullanılabilir.

c. İşletme Koşulları

a. Sıvı Özellikleri: Atıksuyun kimyasal ve fiziksel özellikleri, filtrasyon tasarımını etkiler. Viskozite, pH, katı madde konsantrasyonu gibi faktörler göz önünde bulundurulmalıdır.

b. Akış Hızı: Filtrasyon sistemi için gereken sıvı akış hızı belirlenmelidir. Bu, filtrasyon verimliliğini etkileyen önemli bir faktördür.

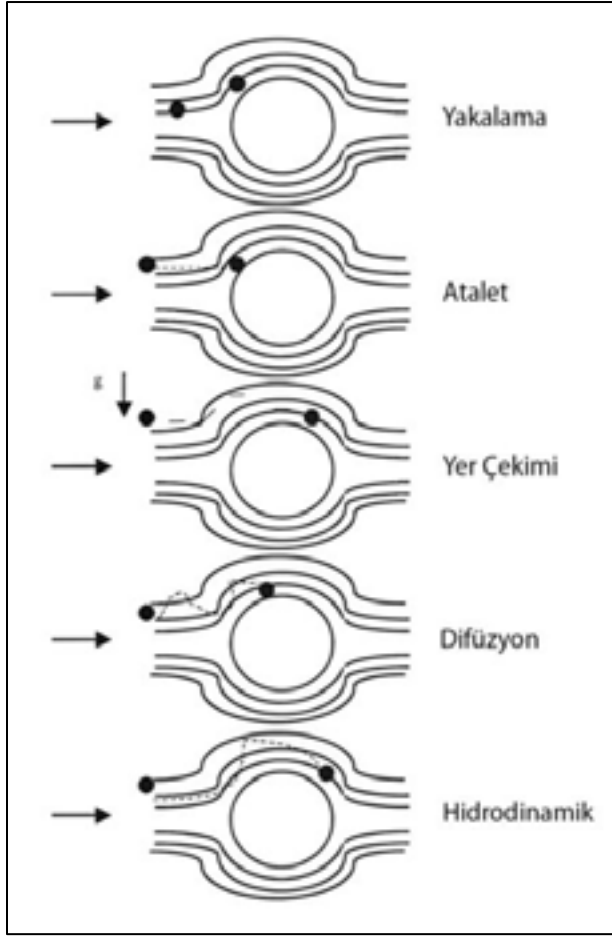
c. Filtrasyon Süresi: Filtrasyon süresi, filtre verimliliğini etkiler.

14.1. Yerçekimi Filtrasyonu

Filtrasyonun amacı, suyu gözenekli bir malzeme tabakasından geçirerek suda askıda katı maddeleri uzaklaştırmaktır (7). Daha büyük parçacıklar süzme ve çökeltme yoluyla tutulurken, kolloidal madde adsorpsiyon veya koagülasyon ve çökeltme yoluyla tutulur. Biyolojik etkileşimler yalnızca su gözenekli kütleden çok yavaş geçtiğinde meydana gelir. Yerçekimi filtrasyonunda su, yerçekimi kuvveti altında filtre ortamından akar. Yerçekimi filtresi, suyun filtreye iletiildiği ve filtrenin giriş tarafındaki suyun atmosferik basınçta olduğu özel tip bir basınç filtresidir. Hiçbir pompa doğrudan dahil olmadığından, filtrenin giriş ve çıkış tarafı arasındaki su seviyesi farkı, filtre boyunca yerçekimi akışıyla arzu edilen toplam hareket kuvvetinin elde edilmesini sağlayacak kadar büyük yapılır. Atık su tahliye yüksekliği, filtre ortamı yüzey yüksekliğinden daha yüksekse, ortamdaki basınç her zaman atmosfer basıncından daha büyük olacaktır. Atık su deşarj yüksekliği ortam yüzeyi yüksekliğinin altındaysa, ortam içindeki basınç atmosferik basınçtan daha az olabilir ve bir "negatif yük" durumu gelişebilir. Tanecikli ortam derinliğinin 0,3 m ile 2,1 m arasında olduğu yerçekimi filtrelerine sıklıkla derin yatak yerçekimi filtreleri denir.

Gözenekli ortam tarafından elde edilen askıdaki maddenin uzaklaştırılmasının genellikle taşıma ve bağlama gibi iki adımdan oluşur (5, 8). Ayrılma, filtreleme sırasında da meydana gelebilir, ancak çoğunlukla geri yıkama döngüsü sırasında meydana gelebilir. Taşıma mekanizmaları, bir parçacığı bir filtre gözeneginin içine ve içinden hareket ettirir, böylece filtre ortamının yüzeyine veya mevcut birikintilerin çok yakınına gelir; burada bağlantı mekanizmaları, askıda katı maddeyi ortam yüzeyiyle veya daha önce biriken katılarla temas halinde tutmaya hizmet eder. Ayrılma mekanizmaları, akışın hidrodinamik kuvvetlerinin etkisi nedeniyle meydana gelir; böylece önceden yapışmış parçacıkların, diğerlerine daha az güçlü bir şekilde bağlanan belirli bir kısmı, filtre ortamından veya önceki birikintilerden ayrılır ve filtrenin içine veya içinden daha fazla taşınır.

Bir filtre yatağındaki akış desenleri, kesin bir geometrik şekilde analiz edilemeyecek kadar karmaşıktır. Bununla birlikte, hızlı granüler ortam filtrasyonunda ilgilenilen tane boyutunda (0,4–2 mm), filtreleme hızında (81,4–325,6 L/dak.m²) laminar akış koşulları mevcuttur. Taşıma mekanizmaları zorlama, engelleme, eylemsizlik kuvvetleri, sedimantasyon, difüzyon ve hidrodinamik kuvvetlerdir (Şekil 1). Askıda katı madde giderme verimliliği ve etkin taşıma mekanizmalarının türü, parçacıkların boyutlarına ve filtrelenen sudaki boyut dağılımına bağlıdır. Yapılan çalışmalar, filtrelendikleri taneciklerin yaklaşık %20'sinden daha büyük çapa sahip parçacıklar için filtrasyonun önemli olduğunu göstermektedir. Süzmenin baskın olduğu filtrasyon sistemlerinin tıkanmanın çok hızlı olması ve dolayısıyla sık sık geri yıkama gerektirmesi nedeniyle optimum koşullarda çalışmadığını belirtmek gerekir. Difüzyon yalnızca kolloidal parçacıklar (0,1 µm'den küçük boyut) için önemlidir.

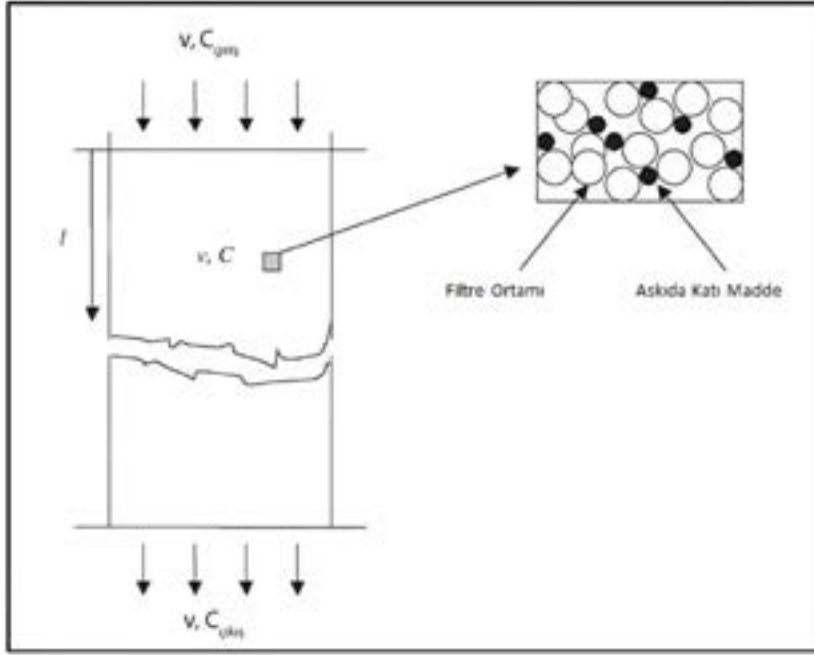


Şekil-1. Basitleştirilmiş parçacık transfer mekanizma diyagramı (16).

Parçacıkların tane yüzeylerine veya mevcut parçacık birikintilerine bağlanması genellikle sıvının aksenal basıncı, sürtünme, yüzey kuvvetleri (van der Waals veya elektriksel) ve kimyasal kuvvetler gibi kuvvetlerle gerçekleşir. Ortam taneciklerinin katyonik bir polimerle önceden kaplanması, negatif yüklü kolloid parçacıkların bağlanmasını artırır. Artan yük kaybıyla artan suyun ortamdan akışına bağlı hidrodinamik kuvvetlerin etkisi altında bu yapı kısmen tahrip olur. Daha önce yapışan parçacıkların diğerlerine daha az güçlü bir şekilde bağlanan belirli bir kısmı tanelerden ayrılır. Sonuç olarak, kirleticiler biriktikçe kararsız hale gelir ve bunların bir kısmı akış tarafından parçalanarak gözeneklerdeki süspansiyona geri döner. Ayrılma, akış hızının aniden artmasıyla görülür.

14.2. Matematiksel Modeller

Filtrasyonda kullanılan matematiksel modellerin hem katıların arıtılması sürecini hem de biriken kirleticilerin neden olduğu basınç düşüşü artışını temsil etmesi amaçlanmaktadır (7, 16).



Şekil 2. Filtrasyon Prosesinin Şematik Gösterimi (21, 22).

14.2.1. İdealleştirilmiş Modeller

Genel kütle dengesi denklemi, birim filtre hacmindeki katıların birikme hızının, katıların giriş hızı eksi katıların çıkış hızına eşit olduğu dikkate alınarak geliştirilmiştir. Şekil 2 tipik bir filtrasyon temel işlemi çalışmasını göstermektedir. Basitleştirilmiş kütle dengesi denklemi: (4,6):

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} = -v \frac{\partial C}{\partial t} \quad (1)$$

Burada; σ : spesifik birikinti (birim filtre hacmi başına birikinti hacmi); C : hacimsel konsantrasyon (birim süspansiyon hacmi başına asılı parçacıkların hacmi); t : çalışmanın başlangıcından itibaren filtreleme süresi; v : süspansiyonun yaklaşma hızı ve l : filtre ortamı derinliğidir. Denklem (1), aşağıdaki varsayımlar kullanılarak basitleştirilebilir:

- (1) Parçacık boyutu $1 \mu\text{m}$ 'den büyük olduğunda difüzyon her zaman ihmal edilebilir,
- (2) Tıkalı filtre yatağının gözenekliliği temiz yatağına göre önemli ölçüde farklı değildir ve
- (3) Hareketli parçacıkların hacmi, tutulan parçacıkların (6,18) hacmine göre ihmal edilebilir.

Süspansiyon konsantrasyonunun (C), spesifik birikime (σ) göre küçük olması durumunda bu basitleştirme mantıklıdır. Basitleştirme büyük σ değerleri için en iyisi olsa da, hatayı %10'un altında tutarak çalışma boyunca kullanılabilir. İki bilinmeyen (σ ve C) mevcut olduğu göz önüne alındığında, kütle dengesi denklemi tek başına sorunu çözmek için yeterli değildir. Asılı parçacıklar ile gözenekli ortam arasındaki ilişkiyi ortaya koymak için ikinci bir denklem gereklidir. Temel teorik hipotez, filtredeki derinliğe göre konsantrasyondaki değişimin konsantrasyonla orantılı olduğu yönündedir:

$$-\partial C / \partial l = \lambda C \quad (2)$$

Burada; λ : askıdaki parçacıklar ile filtre ortamı arasındaki etkileşimin ampirik bir ölçüsü olan filtre katsayısıdır. Katı giderme verimliliği, hem zamana hem de derinliğe bağlı olan birikintiler nedeniyle gözeneklerde meydana gelen değişikliklerden etkilendiğinden, filtre katsayısı (λ) sabit değildir. Mekanizma, parçacıkların sudan çıkarılması ve bunların bağlanması, yapışkan kuvvetlerin etkisi altında ortamın filtrelenmesi ve akışın hidrodinamik kuvvetlerinin etkisi altında önceden yapışan parçacıkların ayrılmasını içermektedir:

$$-\frac{\partial C}{\partial l} = \lambda C - \frac{q\sigma}{v} \quad (3)$$

Burada; q : ayrılma katsayısıdır. Filtre katsayısının (λ), spesifik birikinti (σ) ara yer hızıyla ters orantılı olacak şekilde doğrusal olarak azaldığını varsayılmaktadır. Filtre ortamının spesifik yüzeyindeki bir artışa bağlı olarak başlangıçta katıların tutulmasıyla filtre verimliliğinin artmakta ve daha sonra azalmaktadır.

$$\frac{\lambda}{\lambda_0} = \left(1 + \frac{\beta\sigma}{1 - \varepsilon_0}\right)^y \left(1 - \frac{\sigma}{\sigma_u}\right)^2 \left(1 - \frac{\sigma}{\sigma_u}\right)^x \quad (4)$$

Burada; λ_0 : başlangıç filtre katsayısı; β : hacim faktörü; $[= 1/(1 - \varepsilon_d)]$ ε_d : biriken katıların gözenekliliği; ε_0 : filtre yatağının başlangıç gözenekliliği; σ_u : nihai veya maksimum spesifik birikinti ve x , y , z : ampirik sabitlerdir.

Çeşitli araştırmacıların (16, 19, 21, 22, 23, 28) deneysel sonuçları, filtre katsayısının başlangıç değerinin maksimum iki ile dört katına ulaştığını göstermektedir. İki kat artış varsayıldığında, bu tür davranışlar formundaki bir denklemle temsil edilebilir:

$$\lambda = \lambda_0 \left[1 + \left(\frac{S}{S'}\right)^{\frac{1}{3}}\right] \quad S \leq S' \quad (5a)$$

$$\lambda = \lambda_0 2 \left[\frac{(S'' - S)}{S'' - S'}\right]^{\frac{1}{3}} \quad S > S' \quad (5b)$$

Burada; S : birim filtre hacmi başına birikintiler tarafından bloke edilen boş alanın hacmi ve S' : λ 'nın maksimum olduğu S 'nin değeri ve S'' : S 'nin sıfır olduğu değeri. $1/3$ üssü tamamen ampirik bir değerdir. S parametresi akış yolu için artık mevcut olmayan boş alanın oranı temsil eder. Parçacıklar tanelere göre oldukça küçükse, düzgün bir kaplama oluşacaktır ve $S = \beta\sigma$ olacaktır. Ancak parçacıklar büyükse kanalları tıkamaya eğilimli olacak ve akışın geçebileceği bölgede çok daha büyük bir azalmaya neden olacaktır. Böylece hacim faktörü daha yüksek bir değer olacaktır.

Yörünge denklemlerini çözmek için sayısal analiz kullanan ve ardından sonuçları boyutsuz parametrelerle ampirik olarak ilişkilendirilebilir:

$$\lambda_0 = \left(\frac{1}{D}\right) \left[\frac{\left(\frac{\pi}{6}\right)}{(1 - \varepsilon_0)}\right]^{\frac{1}{3}} \ln \left[\frac{1}{1 - n_0}\right] \quad (6a)$$

$$n_0 = A_S N_{Lo}^{1/8} N_R^{15/8} + 0.00338 A_S N_G^{1.2} N_R^{-0.4} + 4 A_S^{1/3} N_{Pe}^{-2/3} \quad (6b)$$

Burada; n_0 : başlangıç toplama verimliliği; A_s : $2(1 - p_5)/w$, $p = (1 - \varepsilon_0)/3$; $w = 2 - 3p + 3p_5 - 3p_6$; $N_{Lo} = 4H_a / (9\pi\mu d 2v)$; N_R : Göreceli büyüklük grubu $= d/D$; $N_G = v_s/v = d^2(pp-\rho)g/(18\mu v)$; $N_{Pe} = \text{Peclet sayısı} = 3\pi\mu v d D/(kBT)$; k_B : Boltzmann sabiti ($1,38048 \times 10^{-16} \text{ erg/}^\circ\text{K}$ veya $1,38048 \times 10^{-23} \text{ J/}^\circ\text{K}$); H_a : Hamaker sabiti (10^{-13} erg veya $1 \times 10^{-20} \text{ J}$); T sıcaklık (K); ρ = suyun yoğunluğu; ρ_p parçacıkların yoğunluğu ve v_s : parçacıkların yerleşme hızıdır.

14.2.2. Yük Kaybı Denklemi

Gözenekli ortam, temiz bir sıvı için bile akışa karşı bir direnç gösterir ve bu Carman-Kozeny denklemi kullanılarak hesaplanabilir (9):

$$\left(\frac{\partial H}{\partial t}\right)_0 = \frac{f}{\phi} \frac{1 - \varepsilon_0}{\varepsilon_0^3} \frac{V^2}{dg} \quad (7)$$

Burada; $\left(\frac{\partial H}{\partial t}\right)_0$: ilk yük kaybı gradyanı ve f : sürtünme faktörüdür ($=150[(1 - \varepsilon_0)/N_{Re}] + 1.75$).

Burada; ϕ : parçacık şekli faktörü (boyutsuz): küresel parçacıklar için $\phi = 1$; N_{Re} : Reynolds sayısı $= \rho v d / \mu$ (boyutsuz) ve μ : suyun mutlak viskozitesidir. MacLaurin serisi genişletme kullanılırsa ($\sigma \ll \varepsilon_0$ varsayılırsa), tüm modeller spesifik birikintiyle orantılı olarak birim derinlik başına artan yük kaybını gösterir;

$$\left(\frac{\partial H}{\partial t}\right)_0 / \left(\frac{\partial H}{\partial t}\right)_0 = 1 + \text{sabit} \times \sigma + \dots \quad (8)$$

Tablo-1. Çeşitli süspansiyonlar için bulking faktörleri yük kaybı sabitleri (10, 16).

Süspansiyon tipi	Bulking faktörü β			Yük kaybı sabiti K		
	Ort.	Sınır	Örnek No.	Ort.	Sınır	Örnek No.
Kil/alümin süspansiyonu	5	4-7	25	280	200-400	25
Demir klorür süspansiyonu	17	12-20	20	330	200-500	20
Kil/polimer Süspansiyonu	7	5-12	20	7800	6000-9000	20

Çeşitli süspansiyon türleri için deneysel olarak belirlenen hacim faktörü (β) ve yük kaybı sabiti (K) Tablo 1'de sunulmaktadır. Gerçek filtrelerin davranışını simüle etmek için bu tür bir denklem kullanıldığında, özellikle giriş suyunda büyük parçacıklar mevcut olduğunda, ölçülen yük kaybı genellikle tahmin edilen yük kaybından çok daha yüksektir. Bunun nedeni gözeneklerin kısmen tıkanması olabilir. Farklı boyutlardaki parçacıkların farklı engelleme kapasitelerini hesaba katmak için artık akış yolu için mevcut olmayan hacim aşağıdaki gibi ifade edilir:

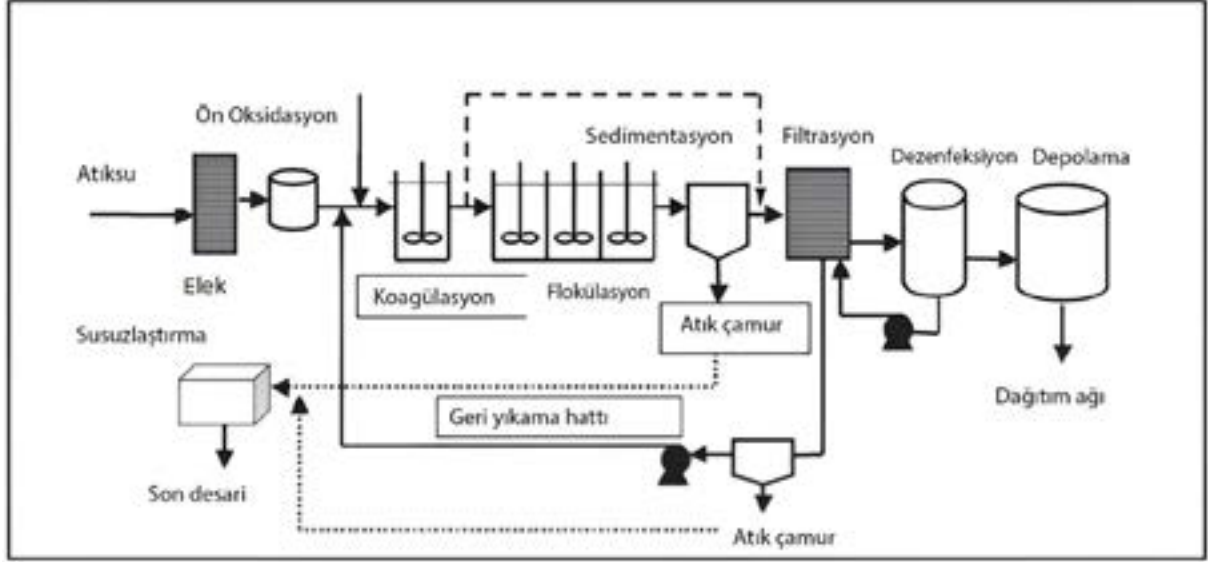
$$S = \sum_{j=1}^m \beta_j \sigma_j \quad (9)$$

Burada; β_j : j parçacık boyutu için genişleme faktörü ve σ_j : j boyutunda parçacıkların spesifik birikimidir. Genişleme faktörleri β_j , eğer biriktirme kaplama formunda ise hacimlendirme faktörlerine

karşılık gelir, ancak tıkanma meydana gelirse ve birkaç parçacık akışı geniş bir bölgeden yönlendirebilirse çok daha yüksektir. Yük kaybı artışı:

$$\frac{\partial H}{\partial l} = \left(\frac{\partial H}{\partial l} \right)_0 (1 + KS^{1.5}) \quad (10)$$

Burada; K: ampirik bir sabittir ve atıksuyun özelliklerine bağlıdır, ancak akış hızı ve tane boyutu gibi filtre çalışma özelliklerine bağlı değildir.



Şekil-3. Tipik bir su arıtım sisteminde filtrasyon temel işlemi(18, 19).

14.2.3. Filtrasyon Tasarımı

Atık suyun doğrudan filtrelenmesiyle karşılaştırıldığında içme suyunun filtrelenmesinde gözlemlenen bir fark, katıların geçmesinden önce filtrede oluşabilecek basınç düşüşünü içerir. Su filtrelemede, basınç düşüşü 1 m'yi aşmama bile katıların atılımı gözlemlenebilir. Bununla birlikte, ikincil atık suların doğrudan filtrelenmesinde, katı madde geçişinde önemli bir artış olmaksızın 6–10 m su basınç düşüşleriyle karşılaşmıştır.

Türkiye'de "İçme ve Kullanma Sularında Bulanıklık Standardı", "TS 266 İçme ve Kullanma Suyu Standardı" ve "Dünya Sağlık Örgütü (WHO) rehberleri" temel alınarak belirlenmiştir. TS 266 standardına göre bulanıklık sınır değeri 5 NTU (Nephelometric Turbidity Units) olarak belirlenmiştir. Bu, suyun berraklığına ilişkin maksimum kabul edilebilir değerdir. Bulanıklık, suda askıda kalan partiküllerin neden olduğu bulanıklık seviyesini ifade eder ve özellikle mikroorganizmaların barınma ihtimalini artırdığı için önemli bir parametredir. İdeal durumda içme suyunun bulanıklık değeri 1 NTU'nun altında olmalıdır, çünkü düşük bulanıklık, suyun dezenfeksiyon sürecinin daha etkili olduğunu gösterir. Atıksuların filtrasyonu sonucu elde edilmesi gereken standartlar, Türkiye'de genellikle "Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği ve Çevre İzni ve Lisans Yönetmeliği" ile düzenlenmiştir. Ayrıca, arıtılmış atıksuların alıcı ortama deşarj edilebilmesi veya yeniden kullanılması durumunda bazı fiziksel, kimyasal ve biyolojik parametrelere uygun olması gerekmektedir.

ABD Ulusal Birincil İçme Suyu Düzenlemelerine göre bulanıklık (suyun bulanıklığı) hiçbir zaman 5 nefelometrik bulanıklık biriminin (NTU) üzerine çıkamaz (9, 10, 11); filtreleyen sistemler, herhangi bir ayda günlük numunelerin en az %95'inde bulanıklığın 1 NTU'yu (geleneksel veya doğrudan

filtreleme için 0,5 NTU) aşmamasını sağlamalıdır. 1 Ocak 2002'den itibaren bulanıklık hiçbir zaman 1 NTU'yu geçemez ve herhangi bir ayda günlük numunelerin %95'inde bulanıklık 0,3 NTU'yu geçemez. Filtrasyon hidrolik teorisi, diğer tüm koşullar eşit olduğunda, bir filtredeki yük kaybının, esas olarak sıcaklığın viskozite etkilerinden dolayı, soğuk su ile sıcak su ile karşılaştırıldığında daha yüksek olduğunu göstermektedir.

Tablo-2. Çeşitli filtrelerin ortam dizayn değerleri (13).

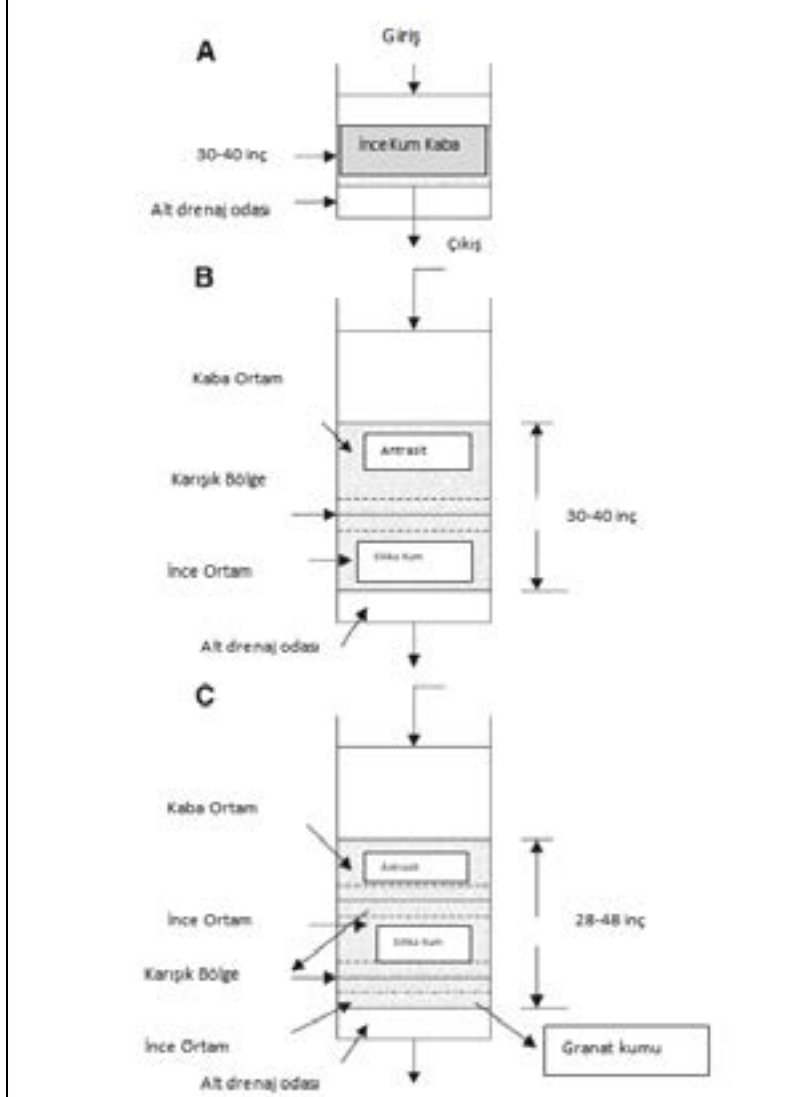
Filtre Türü	Filtre Ortamı	Ortalama Parçacık Boyutu (mm)	Yatak Derinliği (mm)	Servis Hızı (m/sa)	Geri Yıkama Hızı ($m^3/m^2 \cdot s$)	Geri Yıkama Süresi (dak)
Kum Filtresi	Kuvars Kumu	0.5 – 1.0	800 – 1200	5 – 15	30 – 40	10 – 15
Aktif Karbon Filtresi	Granül Aktif Karbon (GAC)	0.6 – 1.2	1000 – 1500	5 – 10	25 – 35	10 – 15
Multimedya Filtresi	Antrasit + Kum + Garnet	0.8 – 1.6 (antrasit)	1000 – 1400	10 – 15	30 – 40	10 – 15
Yumuşatma Ünitesi	Sodyum Bazlı Reçine	0.3 – 0.6	800 – 1000	5 – 40 (hidrolik yük)	4 – 6 (yavaş)	10 – 15
Demineralizasyon Ünitesi	Kasyon + Aniyon Reçineleri	0.3 – 0.6	800 – 1200	10 – 40	3 – 6	10 – 15
Demir-Mangan Filtresi	Manganez Dioksit Kaplı Kum	0.5 – 1.0	1000 – 1500	5 – 10	25 – 30	10 – 15

14.2.4. Filtre Yapılandırması ve Ortam Türleri, Boyutları ve Derinlikleri:

Şekil 4, yerçekimiyle filtrasyonunda yaygın olarak kullanılan çeşitli filtre konfigürasyonlarını göstermektedir. Su ve atık su filtrasyonunda yaygın olarak kullanılan granül filtre ortamı silika kumu, garnet kumu ve antrasit kömürünü içerir. Filtrasyon ortamlarının özgül ağırlıkları, antrasit kömürü için 1.35–1.75 g/cm³, silika (silis) kumu için 2.65 g/cm³ ve granat kumu için 4.0–4.2 g/cm³ aralığındadır. Filtre tasarımında kullanılan filtre ortamının türü, boyutu ve derecelendirilmesinde önemli değişiklikler meydana gelmektedir. Geçmişte tipik hızlı kum filtresinde etkin boyutu 0,4 ile 0.55 mm arasında ve 1.35 ile 1.75 arasında bir tekdüzelik katsayısına sahip kademeli bir kum kullanılırken, yeni tasarımlar kaba ortam kullanma eğilimindedir. Ayrıca mevcut tasarım, içme suyu filtrelemesi için ikili veya çoklu ortam filtrelerin kullanımı tercih edilmektedir. Tipik tasarım parametreleri Tablo 2'de verilmiştir. İkincil atık suların filtrasyonunda, filtreler taşıyan biyolojik topakların bir kısmının üst yüzeyde ve ortamın üst katmanlarında giderilme eğiliminde olduğunu, bunun da hızlı yük kaybı gelişimine, kısa filtre çalışmalarına ve aşırı geri yıkamaya neden olduğunu açıkça ortaya koymaktadır. Bu durum aşağıdakiler gibi çeşitli tasarım değişikliklerinden birinin kullanılmasıyla düzeltilebilir (14, 15, 17):

1. Daha kaba bir üst ortam boyutu tercih edilmesi,
2. Üstü kaba boyutlu ortam kullanıldığında filtrat kalitesini korumak için ikili veya karışık (üçlü) ortam filtrelerinin kullanılması,

3. Tek boyutlu filtre ortamının derin yataklarının kullanımı,
4. Hidrolik olarak katmanlı bir ortam filtresinde yukarı akışlı filtreleme (akış yönünde kabadan ince ortama) ve
5. Kabul edilebilir çalışma uzunluğuna ulaşmak için daha yüksek yük kaybı kapasitesi sağlanmalıdır.



Şekil-4. Filtre konfigürasyonları (A) Tek ortamlı konvansiyonel filtre; (B) İki ortamlı filtre; (C) Çok ortamlı filtre (12).

Bu tasarım alternatiflerinin hepsi birbiriyle uyumlu değildir ve dikkate alınması gereken ikincil sonuçları vardır. Her ortam katmanını üstte ince ortamdan ve altta daha kaba ortamdan oluşacaktır. Antrasit katmandaki kaba üst ortam boyutu, alt boyutun daha da kalın olması anlamına gelir. Kaba taban boyutu, yatağın akışkanlaştırılması için gereken minimum geri yıkama oranını belirler. Çok kaba ortamın kullanılması anormal derecede yüksek bir geri yıkama hızı gerektirebilir ve bu da geri yıkama pompaları, su deposu, borular ve aksesuarlar için ekstra maliyetlere neden olabilir. Daha üniform bir ortam belirlenerek kaba taban boyutu azaltılabilir, bunun da filtre kalitesine küçük bir faydası olabilir. Ancak bu tür bir spesifikasyon ortam maliyetini artırır. Antrasit ortam katmanları, kum ortamına göre

daha üstün bir temizleme verimliliği gösterir. Aynı ortam boyutunun ancak farklı tane şekli ve gözenekliliğin (1,09 mm kuma karşı 1,09 mm antrasit) farklı arıtım verimliliğiyle sonuçlandığını gözlemlemek ilginçtir. Tüm kömürün alternatif bitişik elek boyutları (örneğin, -12+16, 12 elekten geçen ve 16 elek üzerinde tutulan vb.) arasında yer almasının belirtilmesiyle makul ölçüde tek biçimli bir ortam elde edilebilir. Bununla birlikte, aralığın hem kaba hem de ince taraflarında toplam ortamın %10'unun bu aralığın dışına düşmesine izin verilmesi genellikle gerekli olacaktır. Tüm yatağın yaklaşık aynı geri yıkama hızında akışkanlaşmasını sağlamak için taban kumu boyutu (örneğin %90 daha ince boyut), taban kömürüyle aynı minimum akışkanlaşma hızına sahip olmalıdır. Kumun etkili boyutu, ortamın aşırı karışmasına neden olmadan kabadan inceye filtreleme hedefine ulaşacak şekilde olmalıdır. %90 daha ince kömür boyutunun %10 daha ince kum boyutuna oranı yaklaşık 3'e eşit olduğunda, ara yüzde birkaç inçlik ortamın birbirine karışmasıyla sonuçlanacaktır. Kum filtreye yerleştirildikten sonra, kömürün yerleştirilmesinden önce istenmeyen aşırı ince malzemelerin uzaklaştırılması için ortam bir veya iki kez geri yıkanmalı ve sıyırılmalıdır.

14.2.5. Yük Kaybı Gelişimi

Filtrasyon ilerledikçe askıdaki katı maddeler filtre gözeneklerinde tutulur ve akış direnci artar, bu da akış hızını korumak için mevcut basıncı (itici güç) azaltır (20). Yerçekimi filtresinde yük kaybı gelişimi birçok değişkenden etkilenir. Daha ince ortam boyutu ve daha yüksek filtrasyon hızı, daha kaba ortam ve daha düşük akış hızlarından gelişebilecek olandan daha yüksek yük kaybı gelişimi ile sonuçlanır. Yük kaybı eğrilerinin şekli, filtre içerisinde yer alan katı madde uzaklaştırma mekanizmalarının yapısına bağlıdır. Filtrasyon hızının arttırılması başlangıçtaki yük kaybını artırır.

14.2.6. Filtrasyon hızı(18, 19)

1. Hidrolik uygulama oranı $10 \text{ m}^3/\text{m}^2$ 'den az olan yavaş kum filtreleri, Avrupa'da daha yaygın olarak kullanılmaktadır. Yüzeyde filtrelenmiş kirletici maddelerden oluşan bir katman oluşturur ve bu, aktif filtreleme ortamı haline gelir. Bu aktif filtreleme katmanına schmutzdecke adı verilir. Yavaş kum filtrelerinin kullanımı, yüksek inşaat maliyeti, geniş filtre alanına ihtiyaç duyulması ve yüksek bulanıklığa sahip suların veya kimyasal pıhtılaşma gerektiren atık suların işlenmesi için uygun olmaması nedeniyle geçmişte azalmıştır.

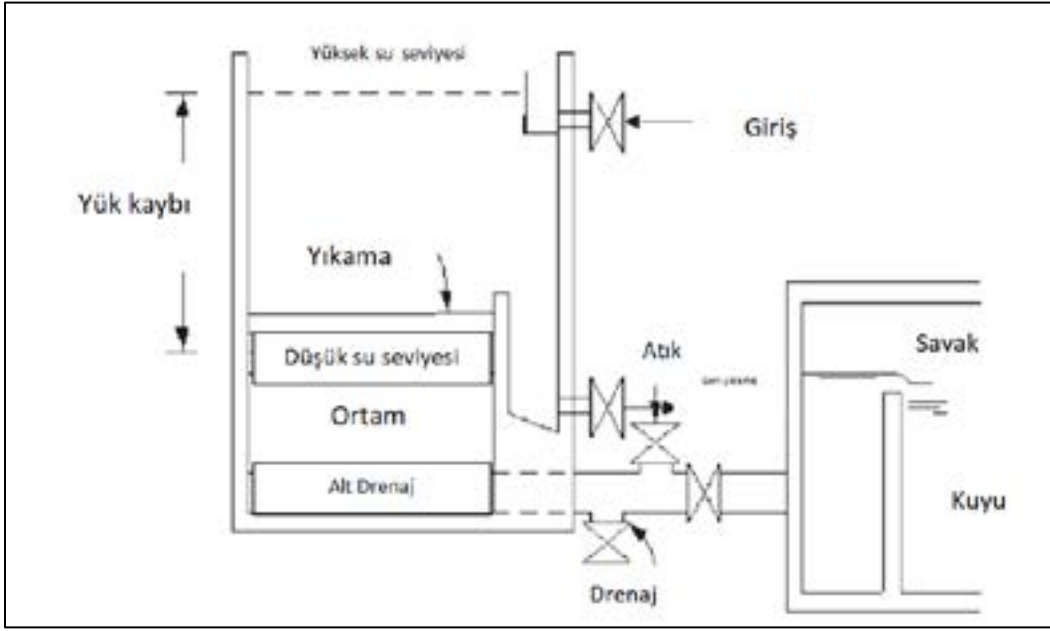
2. Hidrolik uygulama oranı yaklaşık $120 \text{ m}^3/\text{m}^2$ olan hızlı filtreler ve $240 \text{ m}^3/\text{m}^2$ 'den büyük olan yüksek oranlı filtreler, Amerika Birleşik Devletleri'nde daha yaygın olarak kullanılmaktadır.

Hidrolik yükleme oranının aşırı yüksek olması filtrenin erken tıkanmasına veya yetersiz arıtmaya neden olurken, çok düşük oranlar ekonomik olmayan bir işletmeye yol açabilir.

14.2.7. Filtrasyon Döngüsünün Çalışma Modu

Filtrelerin dört temel çalışma modu vardır (23) ve bunlar öncelikle itici gücün filtreye uygulanma şekli açısından farklılık gösterir. Bunlar, sabit basınçlı filtrasyon, atık su hızı kontrollü veya giriş akış bölme hızı kontrollü sabit hızlı filtrasyon ve değişken azalan oranlı filtrasyon olarak adlandırılır. Sabit basınçlı filtrelemede, mevcut toplam itici güç, filtre çalışması boyunca filtre boyunca uygulanır. Filtre çalışmasının başlangıcında filtre ortamı temizdir, filtre direnci düşüktür ve dolayısıyla akış hızı yüksektir. Filtre katıları tutukça filtre direnci artar ve akış hızı azalır. Sabit basınçlı filtreleme modu, su veya atık su yerçekimi filtreleriyle nadiren kullanılır çünkü filtrenin yukarı ve aşağı akış taraflarında oldukça büyük miktarda su depolama gerektirir. Atık su oranı kontrollü sabit oranlı filtrelemede, sabit bir basınç uygulanır (sabit su seviyesi ile) ve akış hızı, manuel olarak çalıştırılan veya otomatik atık su akış kontrol vanasının hareketi ile sabit tutulur (24). Filtre çalışmasının

başlangıcında, istenen akış hızını korumak için gereken ek direnci sağlamak üzere atık su kontrol vanası neredeyse kapalıdır. Filtrasyon ilerledikçe, filtre ortamı askıdaki katı maddelerle tıkanır ve akış kontrol valfi yavaşça açılır. Akış kontrol vanası tamamen açık olduğunda, filtre direncindeki herhangi bir artış, akış direncindeki karşılık gelen bir azalma ile dengelenmeyeceğinden, çalışma sonlandırılmalıdır. Bu sistemin dezavantajı; karmaşık bir kontrol sisteminin başlangıç ve işletme maliyetleri yüksek olması ve çıkan suyun kalitesi, giriş akış bölme hızı kontrolünün veya azalan oranlı filtrasyon modlarının bir filtresiyle elde edilen kadar iyi olmamasıdır. Ayrıca oran kontrol cihazı olarak kullanılan vanalar sıklıkla aşırı miktarda bakım gerektirir, çoğu tesiste hiçbir zaman düzgün çalışmaz. Etkin akışı bölen sabit oranlı filtre sistemi, genellikle her filtredeki bir giriş savak kutusu aracılığıyla akışı tüm işletim sistemlerine neredeyse eşit şekilde böler. Tipik bir filtre düzenlemesi ve çalışma özellikleri Şekil 7'de gösterilmektedir.



Şekil 7. Tipik bir filtre düzenlemesi ve çalışma özellikleri (25, 26).

Bu sistemin avantajları atıksu girişi sabit kaldığı sürece, sabit oranlı filtreleme elde edilir (27) ve bir filtre geri yıkama için hizmet dışı bırakıldığında veya geri yıkama sonrasında geri gönderildiğinde, filtredeki su seviyesi, akışı yönetmek için yeterli yüksekliğe ulaşılan kadar çalışan filtrelerde kademeli olarak yükselir veya alçalır. Filtrasyon hızındaki değişiklikler, otomatik veya manuel kontrol ekipmanlarının neden olduğu ani etkiler olmadan, yavaş ve düzgün bir şekilde yapılır, böylece çıkış suyu kalitesine en olumlu etki sağlanır. Su ortamının üzerinde istenilen seviyeye ulaştığında o filtrenin geri yıkama işlemi başlatılır. Filtre yatağının susuz kalmasını önlemek için atık su savağı, filtre ortamı seviyesinden daha yüksek olmalıdır; bu düzenleme filtrede negatif yük kaybı olasılığını ortadan kaldırır. Böylece bazen olumsuz yük kaybından kaynaklanan istenmeyen sorunlar da ortadan kaldırılmış olur. Tek dezavantajı, filtrasyon sisteminin ilave derinliğinin gerekli olmasıdır. Derinlik, filtre ortamı boyunca makul bir mevcut yük kaybı sağlamaya yeterli olmalıdır. Değişken azalan oranlı filtreleme, sabit basınç ve sabit oranlı kontroller arasında bir filtrenin çalışmasına dayanır ve giriş akışının bölünmesiyle sabit hızlı çalışmanın tüm avantajlarına ek olarak bazı ek avantajlara sahiptir. Giriş akışının bölünmesiyle azalan oranlı ve sabit oranlı arasındaki temel farklar, giriş düzenlemesinin konumu ve türü ve daha az mevcut yükün sağlanmasıdır. Şekil 8'de gösterildiği gibi, giriş suyu, filtrelerin düşük su seviyesinin altına, tüm filtrelere hizmet eden nispeten büyük bir giriş başlığı ve her bir filtreye yönelik nispeten büyük bir giriş valfi yoluyla girer. Bu nedenle, kolektör ve giriş

valflerindeki yük kayıpları küçüktür ve filtreye giden akışı kısıtlamaz, böylece su seviyesi esas olarak tüm çalışan filtrelerde her zaman aynıdır.

Filtre kirlendikçe filtreden geçen akış hızı azalır. Ortamdaki yük kaybı, akış hızının azalmasıyla birlikte doğrusal olarak (laminer akış) azalır. Bununla birlikte, alt drenaj sistemlerindeki yük kaybı genellikle akış hızının azalmasıyla birlikte üstel olarak (türbülanslı akış) azalır. Bu şekilde, değişken azalan filtrasyon hızı, azalan filtrasyon hızıyla birlikte alt drenaj sistemindeki yük kaybını da azaltır ve bu yükü, kirli filtre ortamı yoluyla daha fazla yük kaybı için kullanılabilir hale getirir. Öngörülen yük kaybı genellikle sabit oranlı filtrelerle 2,4–3,0 m su ve içme suyu filtrelemenin gerekli olduğu durumlarda azalan oranlı filtrelerle 1,5–2,4 m aralığındadır.

Tablo 3. Hava Destekli Geri Yıkama Sürecine Ait İşletme Parametreleri

Parametre	Yorum
Hava Akış Hızı (0,5 – 2,0 m/s)	Bu aralık, filtre ortamına verilen hava hızını temsil eder. Daha düşük hızlarda kabarcıklar küçük ve yavaş olurken, daha yüksek hızlarda ortamın karışma ve genişleme kapasitesi artar. Ancak aşırı hızlar ortam taşımaya neden olabilir. Bu nedenle kontrollü bir hız aralığı kritik önemdedir.
Filtre Ortamı Türü (Antrasit, Silis Kumu, Granat)	Filtre ortamının fiziksel özellikleri (özgül ağırlık, tane boyutu vs.), hava kabarcıklarının hareketini ve ortamın sıvılaşma davranışını doğrudan etkiler. Daha ağır ortamlar (örneğin granat) daha fazla hava enerjisi gerektirir.
Ortam Yükseklikleri (30 – 100 cm)	Yatak derinliği arttıkça, hava kabarcıklarının yayılımı daha fazla etkileşime girer. Derinlik; hava basıncının dağılımı, kabarcık çapı ve genişleme oranını etkileyen önemli bir değişkendir. Tasarımda mutlaka dikkate alınmalıdır.
Kabarcık Boyutu (1 – 4 mm)	Kabarcık boyutu, hava akışının ortam içindeki etkinliğini etkiler. Küçük kabarcıklar daha fazla yüzey alanı sağlar ve ortamla daha etkili temas kurar. Büyük kabarcıklar ise daha hızlı yükselir ancak daha düzensiz etki yaratabilir.
Kabarcık Yükselme Hızı (0,2 – 0,6 m/s)	Bu hız, ortamın yoğunluğu ve viskozitesine bağlıdır. Hızlı kabarcıklar ortamda daha büyük genişleme kuvveti oluşturur. Ancak homojenlik bozulabilir. Düşük hızlar ise daha kontrollü bir genişleme sağlar.
Hava Dağılım Uniformitesi (70 – 95%)	Kabarcıkların ortam boyunca eşit dağılması, etkin geri yıkamanın temelidir. %95'e yakın değerler, sistemin oldukça dengeli çalıştığını ve tüm yatak boyunca etkili temizleme sağlandığını gösterir.
Reşirülasyon (Resirkülasyon) Oranı (10 – 30%)	Sistemde hava akışının belirli kısımlarda yön değiştirerek dönmesi, bazı bölgelerde tekrar karıştırma ve türbülans yaratır. Bu da ortamdan parçacık koparma verimini artırır. Ancak çok yüksek değerler düzensizliğe neden olabilir.
Temizleme Etkinliği (85 – 98%)	Yüksek değerler, geri yıkamanın partikülleri ortamdan başarıyla uzaklaştırdığını gösterir. %98, hava destekli sistemlerin oldukça verimli çalıştığını kanıtlar.
Ortam Genişleme Oranı (20 – 45%)	Geri yıkama sırasında yatağın orijinal yüksekliğine göre ne kadar genişlediğini gösterir. %20'nin altı yetersiz temizlik anlamına gelirken, %45'ten fazla genişleme ortam taşımaya neden olabilir. Optimum aralık tasarım açısından önemlidir.

14.2.8. Geri Yıkama Çevriminin Çalışma Modu

Geri yıkamanın amacı, filtre döngüsü sırasında toplanan katı maddeleri uzaklaştırarak filtrenin katı madde tutma kapasitesini eski haline getirmektir. Yerçekimi filtreleri, atık su kalitesi kabul edilemez hale geldiğinde veya yük kaybı mevcut gerçek yüke ulaştığında, temiz suyun yukarı akışıyla veya hava temizleme ile periyodik olarak yerinde temizlenir. Ancak bazı durumlarda filtreler, yukarıdaki kriterle ilgili deneyimlere dayanarak, örneğin günde bir kez, düzenli bir zaman döngüsünde geri yıkanır. Aslında, temizleme mekanizması hidrodinamik kesme kuvvetlerinin bir sonucudur ve maksimum hidrodinamik kesme, normalde filtrasyonda kullanılan ortam boyutu için 0,68-0,71 gözeneklilikte meydana gelir. Kademeli kum için bu optimum gözeneklilik, akışkan yatağın üst katmanlarında %40-50 yatak genişlemesinde meydana gelir. Etkili temizlik için, geri yıkama sırasında parçacıklar arası aşınmayı teşvik eden havayla temizleme ve yüzey yıkama vazgeçilmezdir. Hewitt ve Amirtharajah (58) tarafından hava temizleme sırasında filtre ortamı aracılığıyla hava dinamikleri üzerine bir çalışma sonuçları Tablo 3’de verilmiştir:

Tablo 3, filtre tasarımı yapan mühendisler veya işletme personeli için önemli bir tasarım ve izleme rehberidir. Sistemden beklenen performansa ulaşmak için bu parametrelerin birlikte değerlendirilmesi, hem proses güvenliği hem de temizleme etkinliği açısından kritiktir.

Tablo-4. Geri yıkama işletme parametrelerin tayininde eşitlikler listesi (29, 30).

Filtre ortamı	Eşitlik*	Q _a uygulanabilir sınırı
Kum	$0.8Q_a^2 + \% \left(\frac{V}{V_{mf}} \right) = 43.5$	1.8-4.6 scfm/ft ²
Antrasit	$1.7Q_a^2 + \% \left(\frac{V}{V_{mf}} \right) = 43.0$	1.5-4.2 scfm/ft ²
Çiftli ortam	$1.7Q_a^2 + \% \left(\frac{V}{V_{mf}} \right) = 39.5$	0.8-2.4 scfm/ft ²
Granül aktif karbon	$3.3Q_a^2 + \% \left(\frac{V}{V_{mf}} \right) = 26.6$	Q _a < 2.7 scfm/ft ²
Granül aktif karbon-kum	$3.0Q_a^2 + \left(\frac{V}{V_{mf}} \right) = 27.2$	Q _a < 2.0 scfm/ft ²

*V_{mf} d₉₀ boyutuna dayanır.

Bu eşitlikler ve sınırlar (Tablo 4), geri yıkama işleminin hem verimli hem de güvenli şekilde gerçekleştirilmesi için kritik önem taşır. Tasarımcılar veya işletme mühendisleri, bu bağıntılardan yararlanarak hava destekli geri yıkama sistemlerinin boyutlandırılmasını yapabilir.

Hava akış hızı, akışkanlaştırma hızı ve geri yıkama suyu akış hızına ilişkin ampirik bir denklem aşağıda verilmiştir:

$$aQ_a^2 + \% \left(\frac{V}{V_{mf}} \right) = b \quad (11)$$

Burada; a,b: belirli bir ortam için katsayılar ve Q_a: hava akış hızı; %(V/V_{mf}): minimum akışkanlaştırma suyu akışının yüzdesidir (yüzeysel su hızının, ortamın belirli bir boyutuna dayalı olarak minimum akışkanlaştırma hızına oranıdır). Atık su filtresi, daha ağır ve daha değişken içeri giren askıda katı madde yüklerini alır ve katılar, filtre ortamına daha sıkı bir şekilde yapışma eğilimindedir. Bu nedenle, atık su filtrasyonu için geri yıkama sırasında etkili ortam temizliği şarttır. Cleasby ve Lorence ile Young'ın bulguları başarılı geri yıkama için kılavuz olarak kullanılabilir (16).

1. Geri yıkama işlemleri, her geri yıkama sırasında ortam taneciklerini tamamen temizlemek ve gevşemiş katıları filtreden çıkarmak için yeterli temas sağlamalıdır. En etkili geri yıkama prosedürü,

geri yıkama dizisinin son 1 veya 2 dakikası dışında tamamı boyunca hava ve suyu aynı anda kullanmaktadır.

2. Ortam yatağı ile geri yıkama sistemi arasındaki su bölgesinden katıların etkili bir şekilde uzaklaştırılması için yeterli miktarda geri yıkama suyu kullanılmalıdır. Bu hacim filtre tasarımına göre değişebilir ancak çoğu filtre tasarımı için geri yıkama başına 3–4 m³/m² minimum değerdir.

3. Özellikle ortam desteği için çakıl tabakaları kullanılıyorsa, geri yıkama suyundaki ani dalgalanmalardan kaçınılmalıdır. Her durumda yavaş açma ve kapama ters yıkama değerleri önerilir. Taşma için yeterli fribord sağlanmalı ve hava ve su akış oranları, ortam kaybının en aza indirilmesini sağlayacak şekilde seçilmelidir.

4. Geri yıkama yükü kaybını ölçecek bazı yöntemler ve geri yıkama sırasında aşırı alt drenaj basıncını tahliye edecek bazı yöntemler, filtre tasarımlarına dahil edilmelidir.

14.2.9. İçme Suyu Filtrasyonu

Bir su arıtma tesisinde en yaygın kullanılan temel işlem, yer çekimi granüler ortam filtresidir. Bu tür filtreler, içme suyu temininde, pıhtılaşma ve çökeltme yoluyla ön işleme tabi tutulmuş yüzey sularında bulunan katıların uzaklaştırılmasında, kireç veya kireç/soda külünün yumuşamasından kaynaklanan çökeltilerin uzaklaştırılmasında ve suda bulunan demir veya manganezin uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır. İstenilen su kalitesi, suyun geleneksel bir hızlı kum filtre tesisinde, ikili veya çoklu ortam filtre tesisinde veya diatomit filtre tesisinde filtrelenmesiyle elde edilebilir. Son yıllarda, ikili veya çoklu ortam filtrelerin uygulanması tercih edilmektedir. Ayrıca, yüksek kaliteli sular için, filtrasyondan önce sedimantasyon olmadan kimyasal pıhtılaştırma-flokülasyon ve filtrasyonun kullanımı popülerlik kazanmıştır (1, 7, 16, 18). Bu uygulama, temaslı pıhtılaşma filtrasyonu veya doğrudan filtrasyon olarak anılır. Temaslı pıhtılaşma filtrasyon işlemi çökeltme ünitelerini ortadan kaldırır ve topaklaştırıcıdan önce bir pıhtılaştırıcı uygulanır. Pıhtılaştırıcı ve su karışımı aşağı doğru ilerledikçe filtre yatağı içinde topaklanma meydana gelmeye devam eder. Genellikle hem pıhtılaştırıcıyı hem de filtre yardımcısını veya polielektroliti beslemek için düzenlemeler yapılır. Kabul edilebilir bir su kalitesi elde etmek için birinin veya her ikisinin de gerekli olması beklenir. Bu, her bir su kaynağının özelliklerine bağlıdır. Düşük bulanıklığa ve düşük sıcaklığa sahip olan ve çökebilir bir topak oluşturmak için aşırı dozda pıhtılaştırıcıya ihtiyaç duyan bazı sularda, temaslı pıhtılaşma filtrasyonu genellikle çok daha az pıhtılaştırıcı gerektirir.

14.2.10. Atık Su Filtrasyonu

Atık su filtrasyonu, atık suyun fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerini iyileştirmek için uygulanan bir arıtma işlemidir. Bu süreçte, su içindeki askıda katı maddeler, organik kirleticiler ve diğer kirleticiler, filtrasyon ekipmanları aracılığıyla giderilir. Atık su filtrasyonu genellikle arıtma tesislerinde ileri arıtım veya son arıtım aşaması olarak kullanılır. Atık su filtrasyonu amaçları aşağıda özetlenmiştir:

1. Askıda katı maddelerin giderimi: Suda askıda bulunan organik ve inorganik partiküllerin tutulması ve uzaklaştırılmasıdır.
2. Bulanıklığın azaltılması: Suyun berraklığını artırmak için partikül ve kolloidlerin giderilmesidir.
3. Kimyasal ve biyolojik arıtma desteği: Filtrasyon, diğer arıtma işlemlerini tamamlayıcı bir süreçtir.

4. Deşarj ve yeniden kullanım: Filtrasyon, suyun alıcı ortama deşarjı veya sulama, endüstriyel kullanım gibi yeniden kullanım amaçlarına uygun hale getirilmesini sağlar.

Atıksu filtrasyonu; endüstriyel atık sular, evsel atıksular, tarımsal ve hayvansal işletmelerde oluşan atık sular ve suyun yeniden kullanım amacıyla gri su arıtımı amaçlarıyla kullanılmaktadır. Filtrasyon sonrası genellikle AKM < 30 mg/L; bulanıklık < 5 NTU (genellikle < 1 NTU hedeflenir); %20-50 KOİ giderimi sağlanabilir.

Atık su arıtımına yönelik filtrelerin tasarımında aşağıdaki konulara dikkate alınmasını gerektirir:

1. Yerçekimi filtrelerinin önünde tamamen karışık bir akış dengeleme havuzu düşünülmelidir. Ortalama günlük akış depolama kapasitesinin yüzde 15 ile 20, filtrelere sabit akışa ve sabit katı madde yüküne izin verecektir.
2. Atık su filtrelerine daha yüksek katı madde yüklemesi, katı maddelerin filtre yatağı boyunca daha iyi dağıtılmasını gerektirir. Bu iyileştirme şu şekilde gerçekleştirilebilir:
 - a. Daha yüksek bir geri yıkama oranı gerektiren kaba üst ortamın kullanılması,
 - b. Kabadan inceye filtreleme elde etmek için ikili veya üçlü ortamlı veya yukarı akışlı filtrelerin kullanılması,
 - c. Kaba, derin yataklı ve neredeyse tek boyutlu ortam filtreleri kullanma ve
 - d. Daha yüksek yük kayıplarının sağlanmasıdır.

14.2.11. Vakum Filtrasyonu

Atıksu arıtımında filtrasyon, sıvıdan katıların ayrılmasını sağlamak için kullanılan etkili bir yöntemdir (1). Bu süreç, çeşitli filtrasyon teknikleri ve ekipmanları kullanarak askıda katı madde ve tortuların uzaklaştırılmasına yardımcı olur. Filtrasyon, hem fiziksel hem de bazı durumlarda kimyasal arıtma süreçlerinin bir parçası olarak önemli bir rol oynamaktadır. Vakumlu filtrasyonunda, filtre, pompanın emme tarafında bulunur ve filtre boyunca basınç düşüşü, genellikle 5,5–6,7 m su olmak üzere, pompa tarafından üretilen emme kaldırma farkıyla sınırlıdır. Filtrenin kendisi genellikle atmosferik basınçtan daha düşük bir basınç altında çalıştırılır. Basıncı filtrelemede, filtre, pompanın boşaltma tarafında bulunur ve filtre boyunca basınç düşüşü, pompanın özellikleri tarafından oluşturulabilen herhangi bir fark olabilir, genellikle 3–12 m basınçtır. Filtrenin tahliyesi doğrudan atmosferik basınçtaki bir depolama tankına değilse filtre içindeki basınç genellikle atmosfer basıncından daha yüksek bir basınçta olur. Atıksu arıtımında vakum filtrasyon, sıvıdan katıların ayrılması için kullanılan etkili bir teknik olup özellikle askıda katı maddelerin ve tortuların giderilmesinde yaygın olarak tercih edilmektedir. Bu yöntem, sıvı filtrasyonunu hızlandırmak ve daha etkin bir arıtma sağlamak için vakum (negatif basınç) kullanır.

Vakum filtrasyonu, atıksuların çamurunu ayırmak için kullanılan bir yöntemdir. Su, vakum altında gözenekli bir ortamdan geçer ve katı partiküller kalır. Filtrasyondan önce çamurun kimyasal şartları ayarlanarak katılar ve çamur sıvısı arasındaki kohezyon kuvvetleri azaltılabilir. Bazı kimyasal maddelerin ilavesi çözünmüş maddelerin çökmesine yardımcı olur. Bu kimyasal ayarlamalar çamur kekinin filtrasyona olan direncini azaltır. Kullanılan filtre malzemesinin tipi, istenen filtrasyon kalitesine ve işlenecek sıvının özelliklerine bağlıdır. Genellikle, cam elyafı, polyester veya kağıt filtreler kullanılır.

Vakum filtrasyonu için temel eşitlik;

$$\frac{dV}{dt} = \frac{PA^2}{\mu(rcV + R_m A)} \quad (12)$$

Burada; V: filtrat hacmi (cm³); P: uygulanan vakum basıncı (g/cm³); A: filtrat alanı (cm²); R_m: filtre ortamının başlangıç direnci; t: zaman (s); r: çamur kekinin özgül direnci (s²/g); c: birim filtrat alanı başına katı kek ağırlığı (kg/cm³) ve μ : filtratın mutlak viskozitesidir (g/cm s).

Eşitlik integre edilirse;

$$\frac{t}{V} = \frac{\mu rc}{2PA^2} V + \frac{\mu R_m}{PA} \quad (13)$$

eşitliği elde edilir.

Çamurun spesifik direnci, sayısal olarak birim kek ağırlığından, birim viskozitedeki, birim filtrat akış hızını elde etmek için gerekli basınç farkına eşittir. Özgül filtrasyon direnci r, farklı çamurlar, Bunher Hunisi testinde, filtrasyon karakteristiklerini karşılaştırmak ve en iyi filtrasyon için gerekli koagülant miktarının bulunmasında kullanılır. Filtre ortamı naylon, yün, elyaf gibi sentetik malzemeler veya paslanmaz çelik tellerden yapılır. Genellikle filtre ortamı olarak sentetik elyaf kullanılmaktadır. Vakum filtrasyon veriminin yüksek olması için çamurun önceden şartlandırma işlemine tabii tutulması gerekmektedir. Filtre verimi, birim zamanda birim alanda tutulan katı madde ağırlığı olarak ifade edilir. Filtrasyondan sonra elde edilen çamur kalitesi, içerdiği nem miktarı ile belirlenir. Filtrasyon işleminde meydana gelen toplam direnç, filtre ortamı tarafından ve filtre pastası tarafından uygulanan dirençlerin toplamıdır. Vakum filtrasyon tasarımı, katıların sıvılardan etkin bir şekilde ayrılmasını sağlamak için dikkatlice planlanmalıdır. Tasarımın başarıyla uygulanabilmesi için, sistem bileşenlerinin uyumlu olması, işletme koşullarının iyi ayarlanması ve düzenli bakım yapılması gerekmektedir. Bu, atıksu arıtımında daha yüksek verimlilik ve etkinlik sağlayacaktır.

14.3. Filtrasyon Temel İşlem Tasarımı: Filtrelerin tasarımı, giriş suyu veya atık su özelliklerine, proses ve hidrolik yüklemeye, temizleme yöntemi ve yoğunluğuna, filtreleme malzemesinin doğasına, boyutuna ve derinliğine bağlıdır; ortam ve çoklu ortam filtrelerinin çalıştırılması, diğer filtrelere göre daha etkili, daha kolay ve daha ucuzdur. Su veya atık suların arıtılması için tek ortamlı kum filtreleri; bu nedenle daha geniş çapta kabul görürler.

Çoklu ortam filtrasyon tasarımı:

Adım 1. Giriş verisi toplama: Atık su özellikleri; ortalama günlük debi; pik debi; askıda katı madde (mg/L); askıda katı madde özellikleri; biyolojik flok; kimyasal topak: alümin doz, kireç doz, demir klorür; sıcaklık; alkalinite; pH vb.

Adım 2. Tasarım parametreleri varsayımları: Atık su hacimsel debi (L/m².dak), filtre ortamının boyut dağılımı ve ortalama çap, yaklaşma hızı (su akışının maksimum hızı), filtre ortamının katman sayısı, her katman için şekil faktörü, genişletilmemiş yatak derinliğinin gözenekliliği, filtre ortamının ve suyun özgül ağırlıkları, her filtre ortamının derinliği, her katmanın geçirgenliği, çakılın boyut dağılımı, çakıl ortamının derinliği, yatak genişleme derecesi (%20–50), alt drenaj sisteminin tipi, alt drenaj sistemindeki yük kaybı, yüzde 60'lık parçacıkların çapı d₆₀, kumun özgül ağırlığı, suyun yoğunluğu, suyun mutlak viskozitesi ve geri yıkama süresi belirlenir.

Adım 3. Tasarım Prosedürü:

- Bir yükleme hızı (filtreleme hızı) seçin ve filtre yüzey alanını hesaplanması:

$$SA = \frac{Q_{ort.}(10^6)}{LR(24)(60)} \quad (14)$$

Burada; SA: yüzey alanı (ft²); Q_{ort}: ortalama akış ve LR: yükleme hızıdır (L/m²dak).

b. Filtre ortamı seçimi ve her filtre katmanının boyut dağılımını ve derinliğinin değerlendirilmesi:

c. Kozeny denklemini kullanarak filtre yoluyla terminal yük kaybının hesaplanması:

$$\frac{h_f}{L} = K \left(\frac{v}{g} \right) \left[\frac{(1 - \epsilon)^2}{\epsilon^3} \right] (v) \left(\frac{\sigma_s}{d_p} \right)^2 \left(\frac{1}{3.28 \times 10^{-3}} \right)^2 \quad (15)$$

Burada; h_f: yatak derinliğinde yük kaybı (m); L: uzunluk (m); K: geçirgenlik katsayısı (≈ 6); v: kinematik viskozite (m²/s); g: yer çekimi ivmesi (ft/s²); ε: katmanin gözenekliliği; v: yaklaşma hızı (fps); σ_s: şekil faktörü (küresel için 6, granül için 8,5); d_p: ortalama parçacık boyutu (mm) ve 3,28 × 10⁻³: dönüşüm faktörüdür (mm).

d. Her bir genişletilmiş ortamdaki ünite yük kaybının hesaplanması:

$$\Delta p = D(1 - \epsilon)(G_{s,m} - G_{s,w}) \quad (16)$$

Burada; Δ_p: akışkan yatak boyunca basınç düşüşü (m); D: genişlememiş yatak derinliği (m); ε: genişlememiş ortamın gözenekliliği; G_{s,m}: filtre ortamının özgül ağırlığı ve G_{s,w}: suyun özgül ağırlığıdır.

e.) Genişletilmiş ortam aracılığıyla toplam yük kaybının hesaplanması:

$$(\Delta p)_T = \sum \Delta p \quad (17)$$

Burada; (Δ_p)_T: akışkan yatak boyunca toplam basınç düşüşüdür (m).

f. İstenilen genişleme için filtre geri yıkama oranının hesaplanması:

(f1) Minimum akışkanlaştırma hızının hesaplanması:

$$v_f = \frac{0.0038(d_{60})^{1.82}[W_s(W_m - W_s)]^{0.94}}{\mu^{0.88}} \quad (18)$$

Burada; v_f: minimum akışkanlaştırma hızı (L/m²dak); d₆₀: kumun %60 daha ince boyutu (mm, ≈0,75); W_s: suyun özgül ağırlığı (kg/cm³); W_m: kumun özgül ağırlığı (kg/m³); μ: suyun mutlak viskozitesi (cp-mPas).

(f2) Minimum akışkanlaştırma hızına karşılık gelen Reynolds sayısının hesaplanması.

$$(R_n)_f = \frac{\rho_l v_f d_{60} (3.28 \times 10^{-3})}{\mu (7.48) (60) [2.09 \times 10^{-5}]} \quad (19)$$

Burada; $(R_n)_f$: Reynolds sayısı; ρ_l : suyun yoğunluğu ($\text{lb-sn}^2/\text{ft}^4$); v_f : minimum akışkanlaşma hızı (gpm/ft^2); d_{60} : kumun %60 daha ince boyutu (mm , $\approx 0,75$); $3,28 \times 10^{-3}$: dönüşüm faktörü; μ : suyun mutlak viskozitesi (cp); 7,48: dönüşüm faktörü; 60: dönüşüm faktörü ve $2,09 \times 10^5$: dönüşüm faktörüdür.

(f3) Eğer $(R_n)_f > 10$ ise, hesaplanan v_f değerine bir düzeltme faktörü uygulanması:

$$K_R = 1.775(R_n)_f^{-0.272} \quad (20)$$

Burada; K_R : düzeltme faktörüdür.

(f4) Engelsiz yerleşme hızının hesaplanması:

$$v_s = 8.4v_f \quad (21)$$

Burada; v_s : engelsiz çökelme hızı (gpm/ft^2) ve v_f : minimum akışkanlaştırma hızıdır (gpm/ft^2).

(f5) Engelsiz çökelme hızına göre Reynolds sayısının hesaplanması:

$$(R_n)_s = \frac{\rho_l v_s d_{60} (3.28 \times 10^{-3})}{\mu (7.48) (60) (2.09 \times 10^{-5})} \quad (22)$$

Burada; $(R_n)_s$: Reynolds sayısı; ρ_l : suyun yoğunluğu ($\text{lb-s}^2/\text{ft}^4$); v_s : engelsiz çökelme hızı (gpm/ft^2); d_{60} : kumun %60 daha ince boyutu (mm , $\approx 0,75$) ve μ : suyun mutlak viskozitesidir (cp).

(f6) Genişleme katsayısının hesaplanması:

$$n_e = 4.45(R_n)_s^{-0.1} \quad (23)$$

Burada; n_e : genişleme katsayısıdır.

(f7) v_f ve n_e 'yi kullanarak sistem için K_e sabitinin hesaplanması:

$$v_f = K_e(\epsilon)^{n_e} \quad (24)$$

Burada; v_f : minimum akışkanlaşma hızı (gpm/ft^2); ϵ : genişlememiş ortamın gözenekliliği ve n_e : genişleme katsayısıdır.

(f8) İstenilen yatak genişlemesinde istenen gözenekliliğinin hesaplanması:

$$\frac{D_e}{D} = \frac{1 - \epsilon}{1 - \bar{\epsilon}} \quad (25)$$

Burada; D_e : genişlemiş yatağın derinliği (ft); D : genişlememiş yatağın derinliği (ft); $\bar{\epsilon}$: genişlememiş yatağın gözenekliliği ve ϵ : genişletilmiş yatağın gözenekliliğidir.

(f9) Geri yıkama oranının hesaplanması:

$$BR = K_e(\bar{\epsilon})^{n_e} \quad (26)$$

Burada; BR : geri yıkama hızı (gpm/ft^2); K_e : sistem sabiti ve n_e : genişleme katsayısıdır.

g. Yıkama suyu oluklarının düzenini seçilmesi ve yıkama suyu oluklarının derinliğinin hesaplanması:

$$Q = 2.49bh_0^{3/2} \quad (27)$$

Burada; Q: toplam oluk akışı (cfs); b: oluk genişliği (ft) ve h_0 : oluk minimum derinliğidir (ft).

h. Bir alt drenaj sistemi seçin ve minimum toplam filtre derinliğinin hesaplanması:

$$TD = UD + GD + MD + MOD + FB \quad (28)$$

Burada; TD: toplam filtre derinliği (ft); UD: drenaj derinliği (ft); GD: çakıl derinliği (ft); MD: ortam derinliği (ft); MOD: kumun üzerindeki suyun maksimum çalışma derinliği, 3–5 ft ve FB: friborddur (ft).

i. Suyu geri yıkamak için gerekli toplam yükünün hesaplanması:

$$TH = HLU D + HLG + HLM + DWT \quad (29)$$

Burada; TH: geri yıkama için gereken toplam yük; HULD: alt drenajdaki yük kaybı (üreticinin gereksinimi); HLG: çakıldaki yük kaybı (yukarıdaki c); HLM: akışkan yataktaki yük kaybı (yukarıdaki d) ve DWT: üstten toplam derinlik yıkama sisteminden drenaja (ft) kadar olan uzaklıktır.

j. Gereken toplam geri yıkama suyunun hesaplanması:

$$BWW = (BR)(BWT)(SA) \quad (30)$$

Burada; BWW: toplam geri yıkama suyu (gal); BR: geri yıkama hızı (gpm/ft²); BWT: geri yıkama süresi (dak) ve SA: yüzey alanıdır (ft²).

14.4. Membran Arıtma

Yüksek kalitede arıtılmış su elde etmek için su arıtımında son temel işlemlerden biri olarak ters ozmoz (TO) membran filtrasyonunun kullanılması gerekir. Bununla birlikte, TO membranı, daha yüksek organik içeriğe sahip olan atık suyun yanı sıra askıda katı maddeleri de tolere edemez. Membran kirlenmesinin kontrol edilmesinde ve TO temel işleminde başarının sağlanmasında ilk uygun ön arıtmadır. Atıksu/su, TO filtreleme ünitelerine girmeden önce bir dizi ön işleminden geçmesi gerekir. Ön arıtmalar, membran bazlı arıtma ve konvansiyonel arıtmadır. Bunlar özellikle, mikrofiltrasyonu (MF) ve ultrafiltrasyonudur (UF). Tipik bir geleneksel ön arıtma konfigürasyonu, topaklaştırma, kireç veya alüm koagülasyonu, yeniden karbonlama, çökeltme, filtrasyon ve aktif karbon adsorpsiyonunu içerecektir. Biyolojik aktivite klorlama ile kontrol edilir.

14.5. Filtrasyon Tasarım Örnekleri (16)

Örnek 1.

Atıksu arıtımında filtre ortamını belirleyip filtredeki toplam yük kaybını hesaplayın.

Çözüm:

Antrasit: (derinlik = 18 inç; etkin boyut = 1,2 mm; tekdüzelik katsayısı = 1,5); Kum: (derinlik = 12 inç; etkin boyut = 0,5 mm; tek düzelik katsayısı = 1,4); Kozeny denklemini kullanarak filtre yoluyla terminalyük kaybını hesaplayın:

$$\frac{h_f}{L} = K \left(\frac{v}{g} \right) \left[\frac{(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \right] (v) \left(\frac{\sigma_s}{d_p} \right)^2 \left(\frac{1}{3.28 \times 10^{-3}} \right)^2$$

Burada; h_f : yatak derinliğinde yük kaybı (ft); L: uzunluk (1.5 ft antrasit, 1.0 ft kum); K: geçirgenlik katsayısı; v : kinematik viskozite (1.088×10^{-5} ft²/s); g: yer çekimi ivmesi (32,2 ft/s²); ε : gözeneklilik (0.50 antrasit, 0.40 kum); v : yaklaşma hızı (0,04 fps); σ_s : şekil faktörü (8,5); d_p : ortalama parçacık boyutu (1,2 mm antrasit, 0,5 mm kum) ve $3,28 \times 10^{-3}$: dönüştürme faktörüdür (mm).

Antrasit için:

$$\frac{h_f}{1.5} = 6 \left(\frac{1.088 \times 10^{-5}}{32.2} \right) \left[\frac{(1 - 0.5)^2}{0.5^3} \right] (0.04) \left(\frac{8.5}{1.2} \right)^2 \left(\frac{1}{3.28 \times 10^{-3}} \right)^2$$

$$h_f = 1.13 \text{ ft}$$

Kum için:

$$\frac{h_f}{1.0} = 6 \left(\frac{1.088 \times 10^{-5}}{32.2} \right) \left[\frac{(1 - 0.4)^2}{0.4^3} \right] (0.04) \left(\frac{8.5}{0.5} \right)^2 \left(\frac{1}{3.28 \times 10^{-3}} \right)^2$$

$$h_f = 5.45 \text{ ft}$$

$$\text{Toplam } h_f = 6.58 \text{ ft}$$

Örnek 2.

Filtre kumu aşağıda gösterilen elek analizine sahiptir. Katmanlanmamış yatağın gözenekliliği 0,39'dur ve katmanlı yatağın gözenekliliği 0,42'dir. Filtrelenecek suyun beklenen en düşük sıcaklığı 4°C'dir. Kumun (a) 9,33 m³/m²·gün'de çalıştırılan 76 cm derinlikteki yavaş kum filtresinde ve (b) 117 m³/m²·gün'de çalıştırılan 76 cm derinlikteki hızlı kum filtresinde kullanılması durumunda yük kaybını bulun.

Tablo-1. Kum elek analizi

Elek No	Ortalama Boyut (mm)	x_i
14-20	1.0	0.01
20-28	0.70	0.05
28-32	0.54	0.15
32-35	0.46	0.18
35-42	0.38	0.18
42-48	0.32	0.20
48-60	0.27	0.15
60-65	0.23	0.07
65-100	0.18	0.01

Çözüm:

a.

$$h_L = f_p \frac{2l(1-n)\bar{V}_s^2}{n^3 d 2g}$$

$$d_{\text{gözenek}} = 1(0.01) + 0.7(0.05) + 0.54(0.15) + 0.46(0.18) + 0.38(0.18) + 0.32(0.290) + 0.27(0.15) + 0.23(0.07) + 0.18(0.01) = 0.40 \text{ mm}$$

$$9.33 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{gün} = 1.08(10^{-4}) \text{ m/s}$$

$$f_p = 1.75 + \frac{150(1-\eta)}{\text{Re}}$$

$$\text{Re} = d\bar{V}_s \rho / \mu; d = 1.24\beta^{0.333}d_p; \beta = 0.77$$

$$d = 1.24(0.77^{0.333})(0.40)(10^{-3}) = 0.45(10^{-3})\text{m}$$

$$\mu = 15(10^{-4}) \text{ kg/m.s } (20^\circ\text{C})$$

$$\text{Re} = \frac{0.45(10^{-3})(1.08)(10^{-4})(1000)}{15(10^{-4})} = 0.0324$$

$$f_p = 1.75 + 150 \frac{(1-0.39)}{0.0324} = 2,825.82$$

$$h_L = 2,825.82 \left[\frac{2(0.76)(1-0.39)[1.08(10^{-4})]^2}{0.39^3(0.45)(10^{-3})(2)(9.81)} \right] = 0.058 \text{ m}$$

Tablo 2. Örnek 2 için veri değerlendirme

Elek No	Ortalama Boyut (mm)	x_i	f_i	$f_{pi} \frac{x_i}{d_i}$
14-20	1.0	0.01	86.75	763.28
20-28	0.70	0.05	123.18	7741.44
28-32	0.54	0.15	159.16	38.899.02
32-35	0.46	0.18	186.53	64.221.10
35-42	0.38	0.18	225.43	93.955.69
42-48	0.32	0.20	267.34	147.033.13
48-60	0.27	0.15	316.56	154.740.68
60-65	0.23	0.07	371.56	99.432.26
65-100	0.18	0.01	473.97	23.168.33
Toplam				629.977.93

a. $117 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{gün} = 0.00135 \text{ m/s}$

$$h_L = \frac{2l(1-n)\bar{V}_s^2}{n^3} \sum f_{pi} \frac{x_i}{d_i} = \frac{d_i(0.00135)(1000)}{15(10^{-4})} = 1022.98d_{pi}$$

$$f_p = 1.75 + 150 \frac{(1 - 0.42)}{1022.98 d_{pi}} = \frac{0.85}{d_{pi}} + 1.75$$

$$h_L = \frac{2l(1 - n)V_s^2}{n^3 2g} \sum f_{pi} \frac{x_i}{d_i} = \frac{2(0.76)(1 - 0.42)(0.00135^2)}{0.42^3(2)(9.81)} = 0.696 \text{ m}$$

Örnek 3.

Askıda katı maddelerin miktarı 40 mg/cm^3 olan atıksu 1.8 mm çapında bir antrasit ortamından geçirilmektedir. Askıda katı maddelerden dolayı yük kaybını belirleyin.

Çözüm:

$$h_d = 0.00069(q)^{2.10} \text{ antrasit için; } 1.6 \text{ mm çap} = 0.00069(40)^{2.10} = 1.59 \text{ m}$$

$$h_d = 0.00057(q)^{2.10}; \text{ antrasit için; } 2.0 \text{ mm çap} = 0.00057(40)^{2.10} = 1.32 \text{ m}$$

Kestirim yapılarak 1.8 mm çapında ortama karşılık gelen yük kaybını bulunur.

Örnek 4:

Bir filtre kutusu $20 \text{ ft} \times 30 \text{ ft}$ 'dir (kum alanı dahil). Giriş vanası kapatılırsa, su $3,0 \text{ inç/dakika}$ düşer. Filtrasyon hızını (mgd) bulunuz?

Çözüm:

Filtre kutusu = $20 \text{ ft} \times 30 \text{ ft}$; su damlaları = $3,0 \text{ inç/dakika}$ ise filtreden geçen suyun hacmini bulun.

Hacim = Alan x Yükseklik; Alan = Genişlik x Uzunluk

$$\text{Alan} = 20 \text{ ft} \times 30 \text{ ft} = 600 \text{ ft}^2; \text{ Hacim} = 600 \text{ ft}^2 \times 0.25 \text{ ft} = 150 \text{ ft}^3 \text{ 1 dakikada filtreden geçen su}$$

$$150 \text{ ft}^3 \times 7,48 \text{ gal/ft}^3 = 1.122 \text{ gal/dak}$$

$$1.122 \text{ gal/dak} \times 1.440 \text{ dak/gün} = 1.62 \text{ mgd}$$

Örnek 5.

Bir filtreye giden giriş vanası 5 dakika boyunca kapalıdır. Bu süre zarfında filtredeki su seviyesi $0,8 \text{ ft}$ (10 inç) düşer. Filtre 45 ft uzunluğunda ve genişliği 15 ft 'tir, filtreden geçen akış hızı (gpm) nedir? Su damlası hızı $0,16 \text{ ft/dak'ya}$ eşittir.

Çözüm:

$Q = AV$ denklemini kullanarak cfm akış hızını hesaplayın:

$$Q \text{ (cfm)} = \text{Uzunluk (ft)} \times \text{Genişlik (ft)} \times \text{hız (ft/dak)} = 45 \times 15 \text{ ft} \times 0.16 \text{ ft/dak} = 108 \text{ cfm}$$

$$V = 108 \text{ cfm} \times 7.48 \text{ gal/ft}^3 = 808 \text{ gpm}$$

Referanslar

1. Ardali, Y. (2020). *Filtrasyon ders notu*. <https://avys.omu.edu.tr>
2. Corbitt, R. A. (1990). *Standard handbook of environmental engineering*. McGraw-Hill.
3. Corbitt, R. A. (1989). *Wastewater disposal*. McGraw-Hill.
4. Çevre, Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı. (2018). *Membran teknolojileri ve uygulamaları* (İ. Koyuncu, Ed.). Yıldızlar Ofset Mat. Yay. Rek. İç Dış Tic. Ltd. Şti.
5. Çevre ve Orman Bakanlığı & Süleyman Demirel Üniversitesi. (2009). *Çevre görevlisi eğitimi ders notları: Su ve atıksu arıtımında ileri arıtma teknolojileri – Arıtılmış atıksuların geri kullanımı*. Ankara.
6. Davis, M. L., & Cornwell, D. A. (1998). *Introduction to environmental engineering* (3rd ed.). McGraw-Hill.
7. Eckenfelder, W. W. J. (2000). *Industrial water pollution control* (3rd ed.). McGraw-Hill.
8. Fedorov, K., Cako, E., Dinesh, K., Soltani, C. R. D., Wang, Z., Khan, J. A., & Boczkaj, G. (2022). Cavitation based process for water and wastewater treatment. In *The handbook of environmental chemistry*. Springer. https://doi.org/10.1007/698_2022_866
9. Hammer, M. J., & Hammer, M. J. (Eds.). (1996). *Water and wastewater technology* (3rd ed.). Prentice-Hall.
10. Hussain, A., & Bhattacharya, A. (2019). *Advanced design of wastewater treatment plants: Emerging research and opportunities*. IGI Global. <https://doi.org/10.4018/978-1-5225-9458-1>
11. Ives, K. J. J., & Cleasby, J. L. (2010). Filtration of water and wastewater. *CRC Critical Reviews in Environmental Control*, 2(1-4). <https://doi.org/10.1080/10643387109381584>
12. Jaeeel, A. J., & Abdulkathum, S. (2018). Sustainable pollutants removal from wastewater using sand filter: A review. IEEE.
13. JMM Consulting Engineers. (1985). *Water treatment principles and design*. Wiley-Interscience.
14. Kemmer, F. N. (1988). *The Nalco water handbook*. McGraw-Hill.
15. Krofta, M., & Wang, L. K. (1986). *Tertiary wastewater treatment* (Technical Report No. PB88-168133/AS). US Department of Commerce, National Technical Information Service.
16. Wang, L. K., Hung, Y.-T., & Shammas, N. K. (Eds.). (2005). *Physicochemical treatment processes* (Vol. 3). Humana Press.
17. McKetta, J. J. (Ed.). (1993). *Unit operations handbook*. Marcel Dekker.
18. Metcalf, & Eddy. (1991). *Wastewater engineering—Treatment, disposal and reuse*. McGraw-Hill.
19. Metcalf & Eddy Inc. (2002). *Wastewater engineering: Treatment disposal reuse* (4th ed.). McGraw-Hill.
20. Ossiansson, E., Bengtsson, S., Persson, F., Cimbritz, M., & Gustavsson, D. J. I. (2023). Primary filtration of municipal wastewater with sludge fermentation – Impacts on biological nutrient removal. *Science of The Total Environment*, 902, 166483.
21. Reynolds, T. D. (1982). *Unit operations and processes in environmental engineering*. Brooks/Cole Engineering Division.
22. Reynolds, T., & Richards, P. A. (1982). *Unit operations and processes in environmental engineering* (2nd ed.). PWS Publishing Company.
23. Farrokhpay, S. (Ed.). (2021). *Water treatment plants: Technology and approaches* [E-book]. ARCLER Press. <https://www.arclerpress.com>
24. Silva, J. A. (2023). Wastewater treatment and reuse for sustainable water resources management: A systematic literature review. *Sustainability*, 15(14), 10940. <https://doi.org/10.3390/su151410940>
25. Sperling, M. (Ed.). (2017). *Wastewater characteristics, treatment and disposal* (Vol. 1). IWA Publishing.

26. Utari, A. W., & Herdiansyah, H. (2020). Using filtration as a technology to remove pollutants in domestic wastewater. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 725(1), 012025. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/725/1/012025>
27. Tahir, M. S., Sagir, M., & Tahir, M. B. (2023). *Advances in water and wastewater treatment technology*. Springer.
28. Wang, L. K., Hung, Y. T., & Shamma, N. S. (Eds.). (2005). *Physicochemical treatment processes*. Humana Press.
29. Wang, L. K., Shamma, N. S., & Hung, Y. T. (Eds.). (2005). *Advanced physicochemical treatment processes*. Humana Press.
30. Wang, L. K., Hung, Y. T., Lo, H. H., & Yapijakis, C. (Eds.). (2004). *Handbook of industrial and hazardous wastes treatment*. Marcel Dekker.

15. KİMYASAL ÇÖKTÜRME

Su ve atık su arıtımında kimyasal çöktürme, çözünürlüğü azaltmak için karşı iyonların eklenmesiyle iyonik bileşenlerin sudan uzaklaştırılması için kullanılır. Öncelikle metalik katyonların uzaklaştırılması, florür, siyanür ve fosfat gibi anyonların yanı sıra fenollerin ve aromatik aminlerin enzimler ve deterjanlar ve yağlı emülsiyonların çökeltilmesi gibi organik moleküllerin uzaklaştırılması için de kullanılır (1). Ağır metallerin uzaklaştırılması en yaygın olarak kadmiyum, krom, bakır, nikel, kurşun, çinko ve diğerlerinin çözünebilir tuzlarının uzaklaştırılması ve geri kazanılması gereken metal kaplama endüstrisinde uygulanmaktadır. Kimyasal çöktürme, düşük yatırım maliyeti ve kolay işletme avantajına sahiptir. En büyük dezavantajları kimyasal maddeden kaynaklanan işletme maliyetleri ve oluşan çamurun bertaraf maliyetidir. Çoğu metal hidroksit olarak çökeltir, ancak sülfür ve karbonat çöktürme gibi başka yöntemler de kullanılır. Bazı durumlarda, uzaklaştırılacak kimyasal madde türlerinin oksitlenmesi veya daha sonra doğrudan çökeltilebilecek bir değere indirgenmesi gerekir. Fosfat, demir veya alüminyum tuzları halinde çöktürme yoluyla giderilebilir.

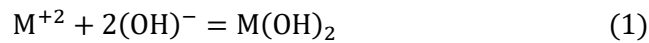
Çöktürme, istenmeyen çözünebilir metalik iyonların ve belirli anyonların, çözünmeyen bir forma dönüştürülerek sudan veya atık sudan uzaklaştırıldığı bir temel işlemdir. Bileşenin/bileşenlerin çözünürlüğünü etkileyen çöktürmedeki kimyasal denge ilişkisi, çeşitli yollarla elde edilebilir. Metallerin karbonat formunda kimyasal çöktürme, su yumuşatma ve metallerin geri kazanılmasına ve suyun yeniden kullanılmasına izin vermek için kullanılır. Kimyasal çöktürme temel işlemleri, konsantrasyonların ve diğer koşulların, uzaklaştırılacak iyonik bileşenlerin çözünmüş iyonik fazdan katı tuza dönüşmesini sağlayacak şekilde ayarlanmasıyla gerçekleştirilir. Tuzların çöktürmesi oldukça hızlı bir süreçtir ve bu nedenle dengeye yakın olma eğilimindedir. Buna göre, iyonik türlerin çözeltide kalan konsantrasyonu, mevcut katı fazların çözünürlüğü ile kontrol edilir ve çöktürme işlemlerinin teorisi çoğunlukla çözünürlük dengesi ilkeleri ile tanımlanır (1,2).

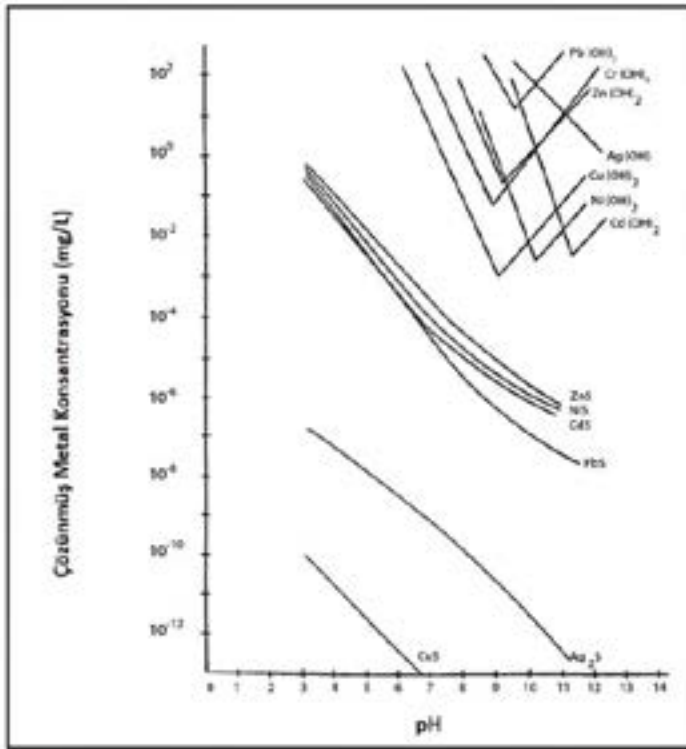
15.1. Kimyasal Çöktürme Örnekleri

Atıksu/su arıtımında hidroksit, sülfür, siyanür ve karbonat çöktürme en yaygın kullanılan çöktürmelerdir (4).

15.1.1. Hidroksit Çöktürme

Çözünmüş ağır metal iyonları, çöktürme veya filtrasyon gibi fiziksel yollarla uzaklaştırılmak üzere kimyasal olarak hidroksit halinde çöktürülebilir. Temel işlemde, metal iyonlarının çözünürlüğünün azalmasına ve çözücünden çöktürmesine neden olan suyun pH'ını yükseltmek için bir alkali madde kullanılır. Metalik hidroksitlerin en az çözünür olduğu optimum pH, Şekil 1'de gösterildiği gibi metal iyonunun türüne göre değişir. Hidroksit çökeltme reaksiyonu aşağıdaki gibi yazılabilir (3):





Şekil-1. Metal hidroksitler ve sülfidlerin çözünürlüğünün pH'a göre değişimi (4, 8, 9).

Eşitlik (1)'de oluşan ürün çözünmeyen bir metal hidroksittir. pH, çöktürme optimumunun altındaysa, çözünür bir metal kompleksi oluşacaktır:



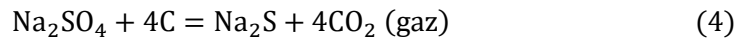
Hidroksit çöktürmesi ayrıca şelat oluşturabilen ve tipik çöktürme reaksiyonunu maskeleyebilen organik radikallerin varlığından da etkilenir;



Hidroksit çöktürmesini gerçekleştirmek için yaygın olarak kullanılan reaktifler, kireç veya kostik soda (sodyum hidroksit) gibi alkali bileşikler içerir. Sönmemiş kireç veya sönmemiş kireç formundaki kireç, CaO ve sönmüş kireç, Ca(OH)₂ kullanılabilir. Kireç genellikle arıtma sistemine verilmeden önce süspansiyon veya bulamaç haline getirilir. Kireç bir çözelti besleyici aracılığıyla arıtma tesisine beslenir. Kuru besleyiciler hacimsel veya gravimetrik tipte olabilir. %6-20 sulu çözelti formundaki kostik soda, doğrudan arıtma sistemine beslenir ve herhangi bir dağıtım ve karıştırma ekipmanı gerektirmez. Arıtma kimyasal maddeleri hızlı karıştırma tankına eklenebilir. Metal hidroksitler doğası gereği koloidal olma eğiliminde olduğundan, çöktürmeyi kolaylaştırmak için pıhtılaşma maddeleri de eklenebilir.

15.1.2. Sülfür Çöktürme

Hem hidrojen sülfür ya da sodyum sülfür gibi çözünür sülfidler hem de demir sülfür gibi çözünmez sülfidler, ağır metal iyonlarını çözünmeyen metal sülfidler olarak çöktürmek için kullanılabilir. Sodyum sülfid ve sodyum bisülfid yaygın olarak kullanılan kimyasal maddelerdir ve bu iki çöktürme maddesi arasındaki seçim kesinlikle ekonomiktir. Metal sülfürler, alkali pH aralığında hidroksitlere göre daha düşük çözünürlüğe sahiptir ve ayrıca nötr pH değerinde veya altında düşük çözünürlüğe sahip olma eğilimindedir. Metalleri, metal sülfürler halinde çöktürmek için sülfür eklenir ve oluşan çamur, yerçekimiyle çöktürme veya filtrasyon yoluyla çözeltiden ayrılır. Sodyum sülfür genellikle bol miktarda bulunmasına rağmen, aynı zamanda sodyum sülfatın indirgenmesiyle de yapılabilir. İşlem, karbonun kısmi oksidasyonunda aşağıdaki gibi bir enerji kaybını içerir;



Fazla sülfür iyonu tarafından sağlanan indirgeme koşullarıyla, metal sülfürün koyulaştırıcılar veya arıtıcılarda fiziksel olarak ayrılması sağlanır.

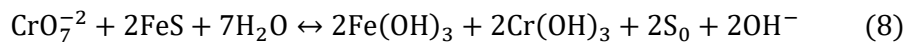
Aşırı sülfürün havalandırma yoluyla oksidasyonu;



Hem sülfür iyonunun hem de hidrojen sülfür gazının toksisitesi nedeniyle, sülfür çöktürme kullanımı hem ön hem de son arıtmanın ve reaktif ilavelerinin kontrollü olması gerekir. Ön arıtma, zararlı hidrojen sülfür gazı oluşumunu azaltmak için suyun pH'ını 7 ile 8 arasına yükseltmeyi içerir. pH ayarlaması, esas olarak sülfid işlemiyle aynı noktada veya hem sodyum sülfid hem de güçlü bir baz (kostik soda vb.) içeren bir çözeltinin eklenmesiyle gerçekleştirilebilir. Son arıtma, toksik bir madde olan fazla sülfürün uzaklaştırılması için havalandırma yoluyla oksidasyon veya kimyasal oksidasyondan oluşur. Atık sudaki fazla sülfidin potansiyel tehlikesini ve gaz halinde hidrojen sülfid oluşumunu ortadan kaldırmak için yakın zamanda geliştirilen ve patentli proseste sülfid kaynağı olarak demir sülfür kullanılır. Oluşturulan demir sülfür bulamacı, demir sülfürden daha düşük çözünürlüğe sahip olan metal sülfürleri çöktürmek için yeterli sülfid iyonlarını sağlamak üzere suya eklenir.



Sülfürle çöktürmenin bir avantajı da, çöktürücü olarak demir (II) sülfür kullanıldığında;

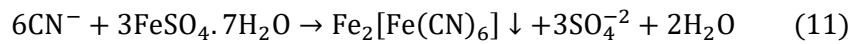
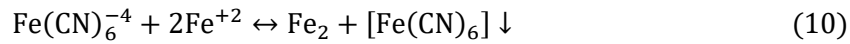


Reaksiyonu ile 6 değerlikli kromun, indirgenmeye gerek kalmadan çöktürülmesidir. Bu halde krom denklemden görüldüğü gibi hidroksil halinde çökmektedir. Bu nedenle işlemin yürütülmesi için pH'nın 8-9 civarında olması gerekir. Sülfürle çöktürme cıvanın arıtılmasında da yaygın olarak kullanılmaktadır.

Reaksiyonun tamamlanmasına izin vermek için 10-15 dakikalık bir alıkonma süresi yeterlidir. Demir sülfürün kendisi de çözünmeyen bir bileşiktir. Sülfid iyonu konsantrasyonu, yaklaşık 0,02 mg/L miktarındaki demir sülfürün çözünürlüğü ile sınırlanır ve geleneksel sülfid çökeltmesiyle ilişkili doğal sorunlar en aza indirilir.

15.1.3. Siyanür Çöktürme

Kimyasal çöktürme, siyanür içerikli akışlar için en popüler ayırma teknolojileri arasındadır (5). Temel işlem, atık suya metal veya metal katyonları eklemekten oluşur ve bunlar mevcut siyanürlerle reaksiyona girerek yeni metal-siyanür kompleksleri veya çökeltileri oluşturur. Çökelen parçacıklar daha sonra sedimentasyon veya ortam filtrasyonu gibi fiziksel bir ayırma işlemi yoluyla sıvı akışından çıkarılabilir. Bir diğer yaygın örnek ise flotasyon olarak bilinen ilgili bir işlemdir. Bu örnekte, bir katyonik yüzey aktif reaktif veya yüzey aktif madde bir siyanür çözeltisine eklenir. Katyonik yüzey aktif madde, anyonik siyanür kompleksiyle reaksiyona girerek organik bir tuz çökeltisi oluşturur. Sonuç olarak, kimyasal çökeltme, özellikle sürekli bir arıtma çözümüne ihtiyaç duyan tesisler için siyanür kompleksleri içeren akarsuların arıtımı için etkili olan nispeten basit ve ekonomik bir çözümdür. Bu faydalara rağmen, tesislerin kimyasal çökeltmenin tek başına siyanür giderme hedeflerini karşılamak için yeterli olmayabileceğini ve bu nedenle fiziksel ayırma ve/veya oksidasyon adımıyla bir çökeltme adımını takip etmek gibi diğer arıtma teknolojileriyle birlikte kullanılması gerekebileceğini göz önünde bulundurmaları gerekir.



Siyanür çöktürme, atık sudaki siyanürün arıtılmasına yönelik bir yöntem olmasına rağmen, oluşan çamurda tutulan siyanür molekülünü ortadan kaldıramaz. Raporlar, güneş ışığına maruz kalma sırasında siyanür komplekslerinin parçalanabileceğini ve serbest siyanür oluşturabileceğini gösteriyor. Bu nedenle bu arıtma yönteminden kaynaklanan çamurun dikkatli bir şekilde bertaraf edilmesi gerekmektedir. Siyanür, çinko demir siyanür kompleksleri oluşturan çinko sülfat veya demir sülfatın eklenmesiyle atık sudan çökeltiler ve çökeltiler. Demirin varlığında siyanür son derece kararlı siyanür kompleksleri oluşturacaktır.

15.1.4. Karbonat Çöktürme

Karbonat çökeltme, kalsiyum karbonat gibi bir karbonat reaktifi kullanarak doğrudan çökeltme yoluyla veya karbon dioksit kullanarak hidroksitleri karbonatlara dönüştürerek metalleri çıkarmak için kullanılabilir. Çoğu metal karbonatın çözünürlüğü hidroksit ve sülfid çözünürlükleri arasında orta düzeydedir; ayrıca karbonatlar kolaylıkla filtrelenen çökeltiler oluşturur (4).

15.1.5. Fosfat Çöktürme

Fosfat çöktürme tasarımı, etkili bir atıksu arıtım süreci için kritik bir aşamadır. Doğru reaktör ve filtrasyon sistemlerinin seçimi, kimyasal dozajlama, karıştırma ve ayırıştırma yöntemlerinin optimize edilmesi, fosfatların etkili bir şekilde uzaklaştırılmasına olanak tanır. Fosfat çöktürme süreci genel olarak aşağıdaki adımlardan oluşur:

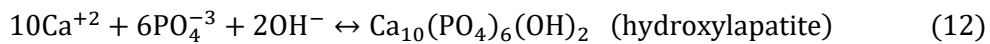
1. Kimyasal Reaksiyonlar: Fosfat çöktürme, genellikle kimyasal reaktörlerde gerçekleştirilen bir süreçtir. Bu süreçte fosfatların çökeltilmesi için aşağıdaki yöntemler kullanılır: Fosfatlar, çözünürlükleri düşük olan metal tuzları ile reaksiyona girerek çökeltirilir. Bu metal tuzları arasında genellikle demir (III) klorür (FeCl_3), alüminyum sülfat ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) ve kalsiyum oksit (CaO) bulunur (10).

2. Çökelti Oluşumu: Reaksiyon sonucu oluşan katı fosfat, sıvı fazdan ayrılır. Çökelti, genellikle gravitasyonel (yerçekimi etkisiyle) veya mekanik yöntemlerle (flotasyon gibi) ayrılabilir. Çökelti, arıtma işlemlerinin ilerleyen aşamalarında sıvıdan uzaklaştırılır.

3. Filtrasyon: Oluşan fosfat çökeltirileri, sıvıdan filtreleme işlemi ile ayrılır. Filtrasyon, katı ve sıvı fazların ayrılmasını sağlamak için kullanılır ve bu aşamada vakum filtrasyonu veya basınçlı filtrasyon gibi yöntemler tercih edilebilir.

4. Biyolojik ve Fiziksel Etkileşimler: Fosfat çöktürme süreci, biyolojik süreçlerle de desteklenebilir. Örneğin, bazı bakteriler ve algler, fosfatların biyolojik olarak tutulmasına yardımcı olabilir. Bu sayede, fosfatların doğal yollarla daha fazla ayrılması sağlanabilir.

Fosfat çöktürmesi ile ilgili reaksiyon aşağıda verildiği gibidir.



Kireç haricinde fosfat çöktürmesi alüm ve demir ile de yapılabilir.



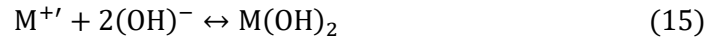
Alüm ve demir kullanılması durumunda genelde iyi bir fosfat çöktürmesi sağlamak mümkün olabilmektedir. Fakat bu reaksiyonlardaki yaklaşım aslında yanıltıcı olabilmektedir. Çünkü atıksuyun içindeki alkalinite, pH, iz elementler ve lejantların olması, teorik olarak hesaplanan alüm ve demir miktarını değiştirmektedirler.

Fosfat çöktürme tasarımı, atıksu arıtımında fosfatların etkili bir şekilde uzaklaştırılmasını sağlamak için gereken sistemin planlanmasını içerir. Bu tasarım, reaktör tipi, kimyasal madde dozu, akış düzeni ve sistemin genel bileşenlerini kapsar.

15.1.6. Kimyasal Çöktürme ile Ağır Metal Giderimi

Ağır metallerin çözünürlüğü çok düşük olan bileşikler, metal hidroksit (OH^-) bileşikleridir (11). Bazı durumlarda metal karbonat (CO_3^{2-}) bileşikleri de oluşmaktadır. Ağır metallerin kimyasal çöktürme ile arıtılmasında hidroksit çöktürmesi ve karbonat çöktürmesi yaygın olarak kullanılmaktadır. Düşük pH değerlerinde atık su içindeki ağır metaller genelde çözünür halde bulunur. Kireç ile ağır metaller çöktürerek giderilmesi için öncelikle pH ayarlaması ve yükseltilmesi gerekir. Atık su içinde çözünür halde bulunan ağır metaller pH ayarlaması ile çözünür olmayan hale dönüştürmek mümkündür. pH ayarlaması için genelde kolay ve ucuz olarak temin edilen kireç gibi kimyasal maddelerle yapılır. Atık su içine çözelti halindeki sönmüş kireç çözeltisi ilave edildikten sonra gerekli ve yeterli karıştırma işlemi yapılır. Kimyasal reaksiyonun tamamlanması için yeterli hidrolik bekleme süresi mutlaka sağlanmalıdır (4).

Kimyasal çöktürme reaksiyonu;



reaksiyon şeklinde gerçekleşir. Burada; M^{+2} çözünmüş metal iyonlarını, OH^- çöktürücüyü temsil eder. Çeşitli metal hidroksite ait çözünürlük değeri;



Hidroksitle çöktürme işlemi, uygun pH aralığında ağır metal hidroksitlerinin çözünürlüğünün en düşük olması esasına dayanır. Kimyasal çöktürme ile atık su içindeki çözünür haldeki ağır metaller, çözünür olmayan metal hidroksitler haline dönüştürülür. Daha sonra çözünür olmayan metal hidroksitler yumak haline getirdikten sonra çöktürülerek ortamdan uzaklaştırılır. Kimyasal çöktürme işleminde ağır metal konsantrasyonunu istenen standartların altına indirmek için teorik değerin üzerinde sönmüş kirece ihtiyaç vardır. Çünkü atık su içindeki karbonatlar kalsiyum ile reaksiyona girerek kalsiyum karbonat oluşturduğu için teorik değerin üzerinde kireç kullanılır.

15.1.7. Birlikte çöktürme

Birlikte çöktürmede, doğrudan çöktürme yoluyla çözeltiden etkili bir şekilde uzaklaştırılamayan malzemeler, çöktürme, filtrasyon veya yüzdürme yoluyla ayrılan başka bir çökeltinin parçacıklarına dahil edilerek uzaklaştırılır (12).

15.2. Kimyasal Çöktürme Teorisi

15.2.1. Reaksiyon Dengeleri

Kapalı sistemlerde reaksiyonlar Gibbs serbest enerjisi G 'de minimuma doğru ilerler. G bir reaksiyon potansiyelidir. Sabit sıcaklık ve basınçta, seyreltik bir kimyasal türün serbest enerjisi, konsantrasyonunun doğal logaritmasının bir fonksiyonu olarak artar (6):

$$G_i = G_i^0 + RT \ln(C_i/C^0) \quad (18)$$

Burada; G_i : joule (J) cinsinden standart serbest enerji; G_i^0 : i türü için C^0 'de joule (J) cinsinden standart serbest enerji; R : evrensel gaz sabiti = $8,314 \text{ J/K} \cdot \text{mol} = 1,99 \text{ cal/K} \cdot \text{mol}$; T : mutlak sıcaklık ($K = ^\circ\text{C} + 273$); C^0 : referans konsantrasyonu (mol/L) ve C_i : i türünün konsantrasyonudur (mol/L). A türünün bir molünün B türünün b mollarıyla birleşerek AB türünün d molünü oluşturduğu bir reaksiyonu oluştursa:



Bu reaksiyon ilerledikçe, sistemin toplam serbest enerjisini azaltma eğiliminde olan A ve B kaybolur ve G 'yi artıran AB yaratılır. Reaksiyon ancak mevcut tüm türlerin toplam serbest enerjisinin azalması durumunda meydana gelecektir. Yani, A ve B 'nin konsantrasyonundaki azalma nedeniyle G 'deki azalma, AB üretiminden kaynaklanan G 'deki artıştan daha büyük olmalıdır. G , konsantrasyonla logaritmik olarak değiştiğinden, A ve B 'nin konsantrasyonu azaldıkça, G 'nin konsantrasyonla birlikte azalma hızı daha büyük olur. AB ile bunun tersi gerçekleşir, konsantrasyonu arttıkça artış hızı azalır. Sonunda bu eğilimler bir dengeye ulaşacak ve tepki duracaktır. Matematiksel olarak Eşitlik (9) 'a göre;

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln(C_{i,eq}/C^0)^{n_i} \quad (20)$$

Burada; $C_{i,eq}$: dengedeki i türünün konsantrasyonu (mol/L); n_i : i türünün stokiometrik katsayısı (ürünler için pozitif, reaktanlar için negatif) ve ΔG_T^0 : reaksiyon için standart serbest enerji değişimidir [J (joule)]. Bu nedenle konsantrasyonlar, reaksiyon için standart serbest enerji değişiminin sıfıra eşit olacağı şekilde olduğunda reaksiyon dengededir. Bu, denge sabiti K_c 'yi tanımlayarak basitleştirilebilir:

$$K_c = (C_{i,eq}/C^0)^{n_i} = \exp(-\Delta G/RT) \quad (21)$$

Burada; K_c : standart konsantrasyon denge sabitidir. Denklemden açıklanan reaksiyon için denge sabiti;

$$K_c = \frac{a[A]b[B]}{d[AB]} \quad (22)$$

Bu, dengede mevcut olacak konsantrasyonlara ilişkin bir koşul verir (13). K_c , bireysel türlerin standart serbest enerjilerinden hesaplanabilir veya belirli reaksiyonlara yönelik tablolarda bulunabilir. Kütle dengesi ve yük dengesi konuları gibi diğer koşullarla birleştirildiğinde, bireysel türlerin konsantrasyonları hesaplanabilir. Ayrıca, başka reaksiyonlar meydana gelirse ve başka türler mevcutsa, yeterli koşullar tanımlandığı sürece mevcut tüm türlerin konsantrasyonları hesaplanabilir..

15.2.2. Çözünürlük Dengesi

A ve B iyonlarının birleşerek AB çökeltisini oluşturduğu bir çöktürme reaksiyonunu temsil ettiği düşünülebilir ve yukarıda verilen denge sabiti geçerli olacaktır (Eşitlik 15). Ancak AB, A ve B'den farklı bir fazda bulunur ve aktivitesi konsantrasyon olarak ifade edilemez. Katı fazın aktivitesi oldukça sabit olduğundan (her ne kadar kristal yapısı ve safsızlıkların birleşmesi nedeniyle biraz değişebilir), ya bir referans değeri olarak tanımlanabilir ve bir birim aktiviteye sahip olabilir ya da aktivitesi basit bir şekilde bir araya toplanabilir. Her iki durumda da denge sabiti artık "çözünürlük çarpımı sabiti" K_{sp} olarak adlandırılacaktır. AB durumunda çözünürlük çarpımı sabiti;

$$K_{sp,AB} = [A][B] \quad (23)$$

Genel olarak çözünürlük çarpımı sabiti, ayrışma sırasında oluşan her iyonik türün konsantrasyonlarının veya aktivitelerinin ilgili stokiometrik katsayısının kuvvetine yükseltlen çarpımına eşittir;

$$A_aB_bC_c = a[A] + b[B] + c[C] \quad (24a)$$

$$K_{sp} = [A]^a[B]^b[C]^c \quad (24b)$$

Örneğin bir Na^+ iyonuna, iki H^+ ve bir PO_4^{3-} ayrışan NaH_2PO_4 'ün çözünürlük çarpımı şöyledir:

$$K_{sp} = [Na^+][H^+]^2[PO_4^{3-}] \quad (25)$$

15.2.3. İyonik Güç ve Aktivite

İdeal olarak seyreltilmiş bir çözelti, yani çözünmüş iyonların yalnızca çözeltideki suyla etkileşime girdiğini varsayar. Bu, "iyonik güç" I ile ölçülen mevcut iyon konsantrasyonlarıyla ilgilidir. Çoğu durumda iyonik gücün artırılması, mevcut tüm türlerin etkin konsantrasyonunu azaltır. Bir tuzun çözünürlüğü genellikle iyonik kuvvetle birlikte küçük bir miktar artar. İyonik kuvvetin etkisi, çözünürlük çarpımı ifadesindeki konsantrasyonların, etkili konsantrasyonlar olan karşılık gelen "aktiviteler" ile değiştirilmesi yoluyla çözünürlüklerin hesaplanmasında dikkate alınır. Bir çözünen maddenin aktivitesi, iyon gücüne ve çözünen maddenin özelliklerine, özellikle de iyon boyutuna ve yüküne bağlıdır. Aktivite, aktivite katsayısı γ ve konsantrasyonun çarpımı olarak hesaplanır:

$$a_i = \gamma_i[A_i] \quad (26)$$

Burada; a_i : aktivite (boyutsuz sayı); $[A_i]$: molar konsantrasyon mol/L; γ_i : aktivite katsayısı ve i : i'inci türdür. Aktiviteyi hesaplamak için önce iyonik kuvvet I 'i hesaplayın, ardından aktivite katsayısını elde edin. İyonik kuvvet şu şekilde tanımlanır:

$$I = \frac{1}{2} \sum [A_i]Z_i^2 \quad (27)$$

Burada; Z_i : i türü üzerindeki yüküdür.

Çözünmüş türlerin bir kısmı veya tamamı bilinmiyorsa iyon gücü, aşağıdaki ilişki kullanılarak toplam çözünmüş katılardan tahmin edilebilir:

$$I = (2.5 \times 10^{-5})(T\check{C}K) \quad (28)$$

Burada; TÇK: toplam çözünmüş katılardır (mg/L). Aktivite katsayısının iyonik kuvvete bağımlılığı çeşitli şekillerde tahmin edilebilir. 0,1 iyonik kuvvete kadar iyi olan en basiti;

$$\log \gamma = -AZ^2 \left[I^{1/2} / (1 + I^{1/2}) \right] \quad (29)$$

Burada; A: aktivite parametresidir (=25°C'de suda yaklaşık 0,5). Sonsuz seyreltmede ($I = 0,0$) aktivite katsayısı 1,0'dır. 0,1 iyonik kuvvet için, +1 yüklü bir iyonun aktivite katsayısı 0,989, +2 yüklü bir iyon için ise 0,955 olacaktır.

15.2.4. Ortak İyon Etkisi

Sisteme başka bir tuz eklenirse kalsiyum florürün çözünürlüğünün etkilenebileceği iki yol vardır. Birincisi, eklenen tuz CaF_2 çöktürme reaksiyonuna katılan herhangi bir iyonu (Ca^{2+} veya F^-) içermiyorsa, iyonik kuvvetteki değişimden dolayı nispeten küçük bir etkiye sahip olacaktır.



Bu, örneğin çözeltiye NaCl eklendiğinde meydana gelir. İkinci tür etki, eklenen tuzun Ca^{2+} veya F^- iyonları içermesi durumunda meydana gelecektir. Örneğin, CaF_2 ile birlikte katı CaSO_4 mevcut olsaydı, kalsiyum konsantrasyonu artık florür konsantrasyonunun yarısı kadar olmazdı. CaSO_4 'ten eklenen kalsiyumun hesaba katılması için yeni bir konsantrasyon koşulu geliştirilmelidir.

15.2.5. Çözünür Kompleks Oluşumu

Metaller Lewis asitleridir. Bu nedenle, protonlar ve hidroksit gibi mevcut bazlarla rekabet ederler. Bu rekabet eğilimi, metalin oksidasyon basamağı arttıkça ve atom yarıçapı azaldıkça güçlenir. Örneğin, Fe^{3+} veya Cd^{2+} gibi "çıplak" metal iyonları, sulu ortamda hızla hidratlanarak sulu kompleksler oluşturur. Uygun koşullar altında bu kompleksler, hidroksit iyonları ile reaksiyona girerek hidrokso kompleksleri meydana getirir. Kadmiyum örneğinde olduğu gibi, türler Cd^{2+} 'den $\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}$ 'e kadar farklı yüklerde bulunabilir. Oksidasyon basamağı dört veya daha yüksek olan metaller ayrıca "okso kompleksleri" oluşturma eğilimindedir. Örneğin, altı değerlikli krom, anyonik okso kompleksleri olan kromat (CrO_4^{2-}) ve dikromat ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) türlerini oluşturabilir. Genel olarak, metalin oksidasyon durumu arttıkça ve iyon yarıçapı azaldıkça, hidrokso komplekslerinin çözeltide baskın hale geldiği pH aralığı da azalır. Değerlik etkisinin, metal atomunun büyüklüğünden çok daha belirleyici olduğu unutulmamalıdır. Hidrokso ve okso kompleksleri, mevcut katı fazlarla denge halindedir ve su iyonlarında olduğu gibi çözünürlük çarpımı (K_{sp}) kullanılarak modellenenebilir. Ancak çoğu durumda, ortamda başka kompleks oluşturuıcı maddeler (örneğin karbonat, amonyak veya çözünmüş organik bileşikler) bulunabileceğinden, çözünürlük deneysel olarak belirlenmelidir. Örneğin, doğal sularda bakır, karbonat iyonları, amonyum ve çözünmüş organik maddelerle kompleksler oluşturabilir. Hidrokso kompleksleri, çözeltide belirli bir metalin katı fazı bulunsun ya da bulunmasın, katı yüzeylere adsorpsiyon yoluyla da uzaklaştırılabilir. Farklı metal iyonları birbirleriyle çözünür kompleksler oluşturabilir. Örneğin, bakır ve krom içeren seyreltik kaplama çözeltileri, bakırın çözünürlüğünü artırabilir. Bazı metal iyon çözeltileri zamanla "yaşlanır" ve çöktürme davranışları değişir. Daha düşük çözünürlük çarpımına (K_{sp}) sahip katılar, genellikle çözünür kompleksler oluşturma eğilimindedir. Bu durum, bazı metal sülfürler için tersine dönecek kadar belirgindir; yani en düşük çözünürlük çarpımına sahip sülfürler, en yüksek çözünürlüğü gösterebilir. Bu nedenle, çözünürlük çarpımına dayalı değerlendirmeler dikkatle yapılmalı ve çözünür kompleks oluşumu olasılığı her zaman göz önünde bulundurulmalıdır.

15.2.6. pH Etkisi

En önemli rakip reaksiyon, metal hidroksitlerin oldukça çözünmez olması nedeniyle suyun H^+ ve OH^- 'ye ayrışmasıdır. Bunun bir diğer nedeni ise çözünebilir komplekslerin oluşmasıdır. Bu nedenle, metalin çözünürlüğü genellikle pH arttıkça (hidroksit konsantrasyonu arttıkça) çözünür hidroksit komplekslerinin oluşumu önemli hale gelinceye kadar azalır ve daha sonra toplam çözünürlük pH ile artmaya başlar. Genel olarak, ya minimum metal çözünürlüğünün tek bir pH'ı ya da minimum çözünürlüğün bir pH aralığı olacaktır. Tablo 1, çeşitli metal türleri için minimum çözünürlüğün pH aralıklarını göstermektedir.

Tablo 1. Metal hidroksit minimum çözünürlük sınırları (4).

Metal	Çözünürlük (mg/L)	pH
Al ⁺³	0.00055	6.2
Cd ⁺²	0.60	10.5-13.0
Cr ⁺³	0.04	7.0
Cu ⁺²	0.03	7.5-11.5
Fe ⁺³	0.00006	7.0-10.0
Pb ⁺²	16.5	10.0
Zn ⁺²	0.13	9.5

15.2.7. Çözünürlük Diyagramları

Metal çökeltilerinin çözünürlüğü büyük ölçüde pH tarafından kontrol edilir (Şekil 1). Grafikselsel bir çözünürlük diyagramı, pH ile çözünürlük arasındaki ilişkiyi kısaca ifade edebilir. Bir çözünürlük diyagramının geliştirilmesi, mevcut her katı fazın her çözünür türde çözünmesi için çözünürlük çarpımı sabitlerinin bilinmesini gerektirir. Toplam çözünürlük, her çözünmeden kaynaklanan çözünürlüklerin toplamıdır.

15.3. Kimyasal Çöktürme Kinetiği

Kimyasal çöktürme temel işlemi tasarımı hıza bağlıdır; süreç ne kadar yavaş olursa, istenen dönüşüm derecesini elde etmek için gereken reaktörlerin boyutu da o kadar büyük olur. Çöktürmenin itici gücü aşırı doyunluk derecesi olarak ifade edilebilir:

$$DF = C/C_s \quad (31)$$

Burada; DF: itici güç; C: çözelti konsantrasyonu (mol/L veya mg/L) ve C_s: doyunluk konsantrasyonudur (mol/L veya mg/L). DF 1'den küçükse çözelti doyun değildir ve çöktürme meydana gelmez. DF= 1.0'de çözelti doymuştur ve mevcut herhangi bir tuzla dengede olacaktır. DF 1'den büyükse çözelti aşırı doymuştur ve 1'den çok büyükse tuz çözeltiden çöktürmelidir. Buna “kararsız” rejim denir. Bununla birlikte, eğer çözelti sadece biraz aşırı doyunsa, çöktürme çok yavaş gerçekleşebilir, hatta hiç gerçekleşemez. Bu rejimdeki bir çözüme "yarı kararlı" denir. Kararsız ve yarı kararlı rejimler arasındaki sınır biraz keyfidir ve tuza bağlı olacaktır. DF için 10'a kadar çıkan yarı kararlı çözümler gözlemlenmiştir. Bir kristalin varlığı, yarı kararlı çözeltilerin hızlı bir şekilde çöktürmesine neden olabilir. Bir çökeltilinin oluşumu üç aşamadan oluşur: (a) Çekirdeklenme; (b) Kristal büyümesi ve (c) Olgunlaşma

15.3.1. Çekirdeklenme

Çekirdeklenme, iyonların çok küçük parçacıklara yoğunlaşmasıdır. Bu işlem, 1'den önemli ölçüde farklı bir DF gerektirir. Bu, çözünmüş nötr tuz molekülleri arasındaki karşılıklı çekime bağlıdır. Doğal sulara çekirdeklenme, heteronükleus adı verilen yabancı bir parçacığın varlığıyla desteklenecektir. Çözünen molekülleri adsorbe ederek, çöktürmenin önemli bir oranda oluşması için gereken DF'yi azaltarak etki eder.

15.3.2. Kristal Büyümesi

Kristal büyümesi, malzemenin önceden oluşturulmuş çekirdekler üzerine birikmesidir. Büyüme bir dizi adımla ilerler: konveksiyon ve difüzyon yoluyla kristal yüzeye taşınma, yüzeye adsorpsiyon ve reaksiyon veya kristal kafes bağlarının oluşumu. Kristal büyüme hızı genellikle ya difüzyon adımıyla ya da reaksiyon adımıyla ve yoğunlukla da ilkiyle sınırlıdır. Oran, hangi adımın sınırlayıcı olduğuna bağlıdır. Difüzyonla sınırlı kristal büyümesi için hız yasası yaklaşık olarak birinci derecedendir:

$$dC/dt = -ks(C - C_s) \quad (32)$$

Burada; k: karıştırma miktarına bağlı hız katsayısı ve s: kristal yüzey alanıdır.

İşlem reaksiyon hızıyla sınırlıysa hız ifadesi birinci dereceden farklı olabilir ve karıştırmaya bağlı olmayacaktır. Örneğin sodyum klorürün birinci dereceden, gümüş klorürün ikinci dereceden ve gümüş kromatın üçüncü dereceden olduğu bulunmuştur.

15.3.3. Olgunlaşma

Olgunlaşma, zamanla kristal yapıda meydana gelen yavaş değişiklikleri ifade eder. Taze çökeltiler küçüktür ve daha fazla kristal kusuru ve yabancı madde kalıntıları içeren nispeten düzensiz bir yapıya sahiptir. Yavaş bir yeniden çözme ve çöktürme işlemi, daha düşük çözünürlüğe sahip daha büyük, saf kristaller halinde yeniden düzenlemeyi etkiler. Aslında, ince bir şekilde bölünmüş herhangi bir çökelti, tam anlamıyla dengede değildir. Gerçek termodinamik denge, kristallerin yüzey alanını en aza indirecek ve sonuçta tek, büyük bir kristalin oluşmasıyla sonuçlanacaktır. Bu nedenle, taze çökeltiler kullanılarak ölçülen çözünürlük çarpımı sabitleri, olgunlaşmış katılarla elde edilen değerlerden daha büyük olabilir.

15.3.4. Adsorpsiyon ve Birlikte Çöktürme

Yarı kararlı çözeltilerden çöktürme, adsorpsiyon nedeniyle yabancı katı parçacıkların varlığıyla desteklenebilir. Adsorpsiyon, van der Waals kuvvetleri veya pi bağları veya kimyasal maddeler nedeniyle öncelikle fiziksel nitelikte olabilir. Metal iyonları öncelikle bir kimyasal adsorpsiyon şekli olan iyon değişimi yoluyla adsorbe edilir. Metaller ayrıca aktif karbon adsorpsiyonu ile güçlü bir

şekilde uzaklaştırılır. Oksit yüzeyli katılar çözeltide zayıf asitler ve bazlar gibi davranabilir ve pH'a yanıt olarak protonlanır ve protonsuşlaştırılarak yüzey iyonlaştırılır. Yüzey iyonları iyon değışim bölgeleri olarak işlev görür. pH'ın arttırılması katyonların adsorpsiyonunu arttırır ve anyonların adsorpsiyonunu azaltır. Bu "pH adsorpsiyon kenarının" konumu aynı zamanda adsorbanın konsantrasyonuna da bağılıdır. Rakip adsorbanların varlığı ya pH adsorpsiyon kenarını kaydıracak ya da adsorbanın belirli bir iyon için kapasitesini azaltacaktır. Kompleksleştirici maddeler adsorpsiyonu arttırabilir veya azaltabilir. Çözeltideki iyonu stabilize ederek adsorpsiyonu azaltabilirler. Alternatif olarak, tek başına iyondan daha güçlü adsorbe eden kompleksler oluşturarak bunu arttırabilirler. Örneğin siyanür, yüksek pH değerlerinde nikel iyonlarının adsorpsiyonunu güçlü bir şekilde arttırabilir. Birlikte çökeltme, bir iyonun tuz oluşturmadığı bir başka iyonun çöktürmesiyle eşzamanlı olarak uzaklaştırılması anlamına gelir. Mekanizma, bir iyonun diğerinin kristal yapısına safsızlık olarak dahil edilmesi veya diğerinin kristallerinin yüzeylerinde adsorpsiyona bağılı olabilir. Bu nedenle, birlikte çökeltme, halihazırda minimum çözünürlüklerinin altında olan konsantrasyonlarda metalleri uzaklaştırmak için kullanılabilir.

15.4. Kimyasal Çöktürme Tasarımı

Kimyasal çökeltme için gerekli ekipman üç ana fonksiyona göre ayrılabilir: kimyasalların taşınması ve beslenmesi; çökelti oluşumu için kimyasallar ve atık su arasında karıştırma ve temas; ve çökeltinin arıtılmış sudan ayrılmasıdır. Bazı durumlarda hem karıştırma hem de ayırma tek bir tankta gerçekleştirilir.

15.4.1. Kimyasal İşleme

Depolama ve taşıma açısından bakıldığında çökeltmede kullanılan kimyasal maddeler çok çeşitli fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptir. Bunlar sıvıları, katıları ve gazları ve asidik, nötr ve bazik türleri içerir. Birçoğu alternatif formlarda mevcuttur veya yerinde hazırlık gerektirebilir. Katılar genellikle su akışına eklenmeden önce bir bulamaç veya çözelti oluşturmak üzere suyla karıştırılır. Sıvı haldeki kimyasal maddelerin çoğu aşındırıcıdır, dolayısıyla saklama kapları, borular ve pompalar dayanıklı malzemelerden yapılmalıdır. Demir klorür yaygın olarak pıhtılaştırıcı olarak kullanılır ve bu nedenle birlikte çöktürmede kullanılabilir. Hemen uygulamaya hazır, kristal bir katı veya viskoz bir çözelti halinde tedarik edilebilir. Bir Lewis asididir ve bu nedenle aşındırıcıdır. Alüm benzer özelliklere sahip başka bir asidik pıhtılaştırıcıdır. Bu tuzların her ikisi de pıhtılaştırıcı olarak kullanılmalarının yanı sıra fosfatın çökeltmesinde de kullanılır. Hidroksit çökeltmesi, pH'ın sodyum hidroksit (kostik soda) veya kireç ile yükseltilmesiyle önceden oluşturulur. Sodyum hidroksit, suda çözünmesi gereken bir katıdır; bu süreçte önemli miktarda ısı açığa çıkar. Kireç, kalsiyum karbonatın ısıtılmasıyla hazırlanan kalsiyum oksit (sönmemiş kireç) halinde mevcuttur. Uygulamadan önce söndürülerek kalsiyum hidroksit veya sönmüş kireç oluşturulmalıdır. Karbonat çökeltme, ya sodyum karbonat (soda külü) gibi çözünür bir karbonat tuzunun eklenmesiyle ya da çözeltinin doğrudan karbondioksit gazıyla temas ettirilmesiyle gerçekleştirilir. CO₂ kolaylıkla yanma proseslerinden elde edilebilir. Kaplama atıklarının arıtılması için gerekli olan daha yüksek dozajlar, soda külü kullanılmasını gerektirebilir. Su yumuşatma gibi uygulamalarda hem soda külü hem de karbon dioksit gazı kullanılabilir, ikincisi birincinin maliyetlerinden tasarruf sağlar. Bu durumda gaz-sıvı temas ekipmanı gereklidir. Bu, yüzey altı difüzörler birleştirilmiş kompresörler veya çeşitli türbinler veya

yüzey havalandırma cihazlarından biri kullanılabilir. Bazı sülfür çökeltme işlemleri için gazla temas eden ekipmanlar da kullanılabilir.

15.4.2. Karıştırma, Flokülasyon ve Temas Ekipmanları

Çöktürme ekipmanı, katı oluşum sürecinin hızla ilerlemesini ve işlenmesi kolay katıların oluşumunu sağlayacak şekilde tasarlanmalıdır. Yani, katıların çöktürme ve/veya filtrasyon yoluyla sudan ayrılması kolay olmalı ve ortaya çıkan çamur, yoğunlaştırma, santrifüjleme veya basınçlı susuzlaştırma gibi ileri konsantrasyon işlemlerine uygun olmalıdır. Eklenen kimyasal maddelerin su ile hızlı bir şekilde karıştırılması gerekir, böylece optimum katı oluşumuna yol açacak doz konsantrasyonuna hacim boyunca hızlı bir şekilde ulaşılır. Karıştırma seviyesi, hız gradyanı G ile belirlenir. Hız gradyanı ise karıştırma ekipmanının tasarımına ve birim sıvı hacmi başına uygulanan güç miktarına bağlıdır. Ani (flaş) karıştırıcılar olarak da adlandırılan ilk karıştırma ekipmanı, 10 ila 30s arasında bir alıkonma süresi ve 300 s^{-1} düzeyinde bir hız gradyanı ile tasarlanmıştır. Prosese su akışını sağlamak için pompaların kullanıldığı durumlarda, kimyasal madde pompanın hemen önüne verilebilir ve pompanın neden olduğu karıştırma bu amaç için yeterli olabilir. Hızlı karıştırmanın ardından, topaklanma reaksiyonunu teşvik etmek için karışım hafifçe çalkalanmalıdır. Flokülasyon, katı parçacıkların toplanıp daha büyük parçacıklara dönüştüğü ve çıkarılması daha kolay olan bir işlemdir. Karıştırma, parçacıklar arası teması artırarak topaklanmayı destekler. Çalkalama düzeyi maksimum parçacık boyutu dağılımını belirler. Parçacıkların temasıyla topak oluşumu ile bu topakların kesme kuvvetleriyle parçalanması arasında bir denge vardır. Ayrıca dengeye yaklaşılması için yeterli zamanın tanınması gerekir. Flokülasyon aşamasının tasarımı G 'ye, alıkonma süresine (t) ve katı hacim konsantrasyonuna (C) dayanmaktadır. Temel tasarım parametreleri Gt ve GCt çarpımlarıdır. Hız eğimi 100 s^{-1} 'e kadar olabilir, Gt genellikle $0,3$ ile $1,5 \times 10^5$ arasındadır ve GCt aralıkları 10'dan 100'e kadar. Alıkonma süresi 15 dakika kadar düşük veya 1 saat kadar yüksek veya daha fazla olabilir. Farklı çökelticiler çok farklı flokülasyon özelliklerine sahip olabilir ve çok farklı tasarım parametreleri gerektirebilir. Topak oluşumunu iyileştirmek için polimer eklenebilir. Katı temas prosesinde katı hacim konsantrasyonu, ya katıların sisteme geri dönüştürülmesiyle ya da yukarı akışlı bir artııcıda bir çamur örtüsüyle çalıştırılarak tüm akışın örtüden süzülmesiyle çok yüksek bir seviyede tutulur. Böyle bir ünite oldukça verimlidir ve çökeltme için tercih edilen prosestir.

15.4.3. Katı Ayırma

Çökeltinin oluşmasından sonra suyun karışımdan ayrılması gerekir ve konsantre bulamaç nihai bertaraf için ayrıştırılır. İlk ayırma genellikle çöktürme yoluyla gerçekleştirilir. Toplu işlemlerde bu yalnızca karıştırma aparatının kapatılmasını ve çökeltinin çöktürmesi için yeterli sürenin tanınmasını içerir. Sürekli operasyonlarda temel tasarım parametresi, akışın çöktürme için mevcut yüzey alanına (Q/A) bölünmesiyle elde edilen hidrolik yükleme oranıdır. Hidrolik yükleme birimi, hız birimine eşdeğer olan birim alan başına akıştır. Etkili bir şekilde, bir prosesin çalıştırıldığı hidrolik yükleme, bir parçacığın sahip olabileceği minimum çöktürme hızıdır. Bu nedenle, çok ince parçacıklar oluşturan çökelticilerin uzaklaştırılması için daha düşük bir hidrolik yükleme hızı gerekecektir. Örneğin, alümin çamuru 500 ila 600 gpd/ft^2 'lik bir hidrolik yüklemede verimli bir şekilde uzaklaştırılabilirken, demir çamuru eşdeğer uzaklaştırma için 700 ila 800 gpd/ft^2 'ye ve kireç ise 1400 ila 1600 gpd/ft^2 'ye ihtiyaç duyar. Atıkların düşük konsantrasyonlu metallerle arıtılması, özellikle katı temas prosesi kullanılmazsa, ince, zayıf topaklaşan katı karışımlarıyla sonuçlanabilir. Lamel ayırıcıların

kullanılmasıyla çöktürme iyileştirilebilir. Bunlar, çöktürme için mevcut yüzey alanını etkili bir şekilde artıran, çöktürme tankının arıtma bölümünde tutulan eğimli paralel plakalardır. Birçok çöktürmenin topaklaştırıcı yapısı, çöktürme yoluyla etkili bir şekilde yakalanmasını engeller. Katıların çoğu bu şekilde çıkarıldıktan sonra, genellikle atık suyun filtrasyon yoluyla temizlenmesi gerekir. Hızlı kum filtrasyonu bu amaç için yaygın olarak kullanılır.

15.4. Kimyasal Çöktürme Tasarım Örnekleri (4)-4

Örnek 1.

50 m³/s debisinde atıksu işleyen bir kimyasal çöktürme tankı tasarlarken sedimentasyon alıkonma süresi 2 sa olarak belirlendi. Kimyasal çöktürme tank tasarımı yapın.

Çözüm:

Tank Hacmi Hesabı: 1. Sedimentasyon süresi: 2 sa alınırsa;

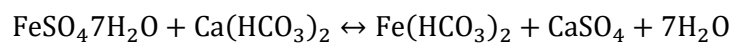
2. Tank Hacmi Hesabı: $V = 50 \text{ m}^3/\text{s} \times 7200 \text{ s} = 36000 \text{ m}^3$

3. Tank Yüksekliği = 4 m

Taban alanı hesabı: $A = \frac{36000 \text{ m}^3}{4 \text{ m}} = 9000 \text{ m}^2$

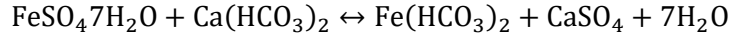
Örnek 2.

İlk çöktürme havuzundaki atıksuyun her m³'ü başına 23,9 g demir sülfat (FeSO₄7H₂O) ilave ediliyor. Demir sülfatla reaksiyon yapması için gerekli minimum alkalitenin miktarını bulunuz. Fe(OH)₃ oluşması için atık suya CaO halinde kaç kg kireç ilavesi yapılmalıdır?

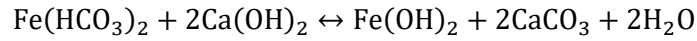


Çözüm:

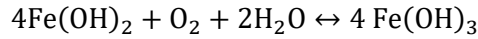
Alkalinite CaCO_3 cinsinden verildiğinden $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 'ın CaCO_3 cinsinden eşdeğeri bulunmalıdır. 1 mol CaCO_3 , 1 mol yani 100 g CaCO_3 'a karşılık gelen suyun m^3 'ü başına CaCO_3 gerekli alkalinitesi;



$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ çöktürücü olarak kireç ile birlikte kullanılmaktadır.



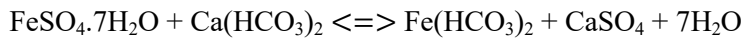
$$\text{Gerekli CaO} = 23.9 / (278) \cdot 2.56 = 9.6 \text{ g/m}^3$$



Bu reaksiyonun oluşması için atık suyun septik olmaması yani çözünmüş oksijen içermesi gerekmektedir. FeSO_4 yerine $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ kullanılabilir. Bu durumda kireç ilavesine atık suyun çözünmüş oksijen içermesine gerek yoktur.

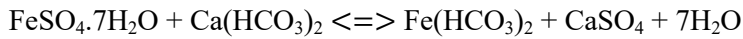
Örnek 3.

İlk çökeltme havuzundaki çökeltme olayına yardım etmek için pis suyun her m^3 'ü başına 23,9 g ferrosülfat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) ilave ediliyor. Ferrosülfatla reaksiyon yapması için gerekli minimum alkalitenin miktarını bulunuz. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ teşkili için pis suya CaO halinde kaç kg kireç ilavesi yapılmalıdır?



Çözüm:

Alkalinite CaCO_3 cinsinden verildiğinden yukarıdaki eşitlikte geçen $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 'ın CaCO_3 cinsinden eşdeğeri bulunmalıdır. 1 mol CaCO_3 , 1 mol yani 100 g CaCO_3 'a tekabül ettiğinden suyun m^3 'ü başına CaCO_3 gerekli alkalinitesi;

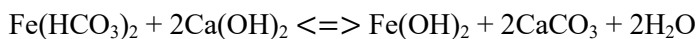


$$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 278 \text{ g/mol.g}$$

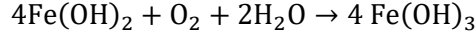
$$\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2 = 178 \text{ g/mol.g}$$

$$\frac{100 \text{ g/mol}}{278 \text{ g/mol}} \times 23,9 = 8,6 \text{ g/m}^3$$

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ çöktürücü olarak tek başına kullanılmaz. Kireç ile birlikte kullanılmaktadır.



Gerekli CaO miktarı; $\frac{23,9}{278} \times 2 \times 56 = 9,6 \text{ g/m}^3$



Bu reaksiyonun oluşması için pis suyun septik olmaması yani çözünmüş oksijen içermesi gerekmektedir. FeSO_4 yerine $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ kullanılabilir. Bu durumda kireç ilavesine pis suyun çözünmüş oksijen içermesine gerek yoktur.

Örnek 4.

49 mg/L Cr^{6+} , 11 mg/L Cu ve 12 mg/L Zn içeren $114 \text{ m}^3/\text{gün}$ debiye sahip bir tesiste metaller SO_2 kullanılarak (sülfür çöktürmesi ile) arıtılmaktadır. Atıksuyu arıtmak için gerekli kimyasal madde ve günlük oluşan çamur miktarını hesaplayınız. (Atıksuyun 5 mg/L O_2 içerdği kabul edilebilir.)

Çözüm:

a) SO_2 ihtiyacı: Cr^{6+} için:

$$1,85 \left(\frac{\text{mg SO}_2}{\text{mg Cr}^{+6}} \right) \times 49(\text{mg Cr}^{+6} / \text{L}) \times 10^{-3} \times 114 \text{ m}^3 / \text{gün} = 10,3 \text{ kg / gün}$$

O_2 için, 1 O_2 için 4 SO_2 :

$$4 \left(\frac{\text{mg SO}_2}{\text{mg O}_2} \right) \times 5(\text{mg O}_2 / \text{L}) \times 10^{-3} \times 114 \text{ m}^3 / \text{gün} = 2,3 \text{ kg / gün}$$

Toplam = 12,6 kg/gün

b) Kireç ihtiyacı:

Cr^{3+} için:

$$2,38 \left(\frac{\text{mg kireç}}{\text{mg Cr}^{+3}} \right) \times 49(\text{mg Cr}^{+6} / \text{L}) \times 10^{-3} \times 114 \text{ m}^3 / \text{gün} = 13,3 \text{ kg / gün}$$

Cu ve Zn için (1 birim Cu ve Zn için 1,3 birim %90 kireç):

$$1,3 \left(\frac{\text{mg kireç}}{\text{mg Cu veya Zn}} \right) \times 23(\text{mg Cu ve Zn / L}) \times 10^{-3} * 114 \text{ m}^3 / \text{gün} = 3,4 \text{ kg / gün}$$

Toplam = 16,7 kg/gün

c) Çamur üretimi:

$$1,98 \left(\frac{\text{mg Cr(OH)}_3}{\text{mg Cr}^{+3}} \right) \times 49 \times 10^{-3} \times 114 \text{ m}^3 / \text{gün} = 11 \text{ kg / gün Cr(OH)}_3$$

$$1,53 \left(\frac{\text{mg çamur}}{\text{mg Cu veya Zn}} \right) \times 23 \times 10^{-3} * 114 \text{ m}^3 / \text{gün} = 4 \text{ kg / gün Cu(OH)}_2 \text{ ve Zn(OH)}_2$$

Toplam = 15 kg/gün

Çamurun katı madde oranı %1,5 kabul edilirse, her gün bertaraf edilmesi gereken çamur miktarı:

$$\frac{15 \text{ kg / gün}}{0,15 \text{ kg katı / kg çamur}} \times 10^{-3} = 0,1 \text{ m}^3 / \text{gün}$$

Referanslar

1. Ardali, Y. (2021). *Kimyasal çöktürme-2021*.
<https://www.scribd.com/presentation/705804452/KİMYASAL-COKTURME-2021>
2. EPA. (2000). *Wastewater technology fact sheet: Chemical precipitation* (EPA 832-F-00-018).
https://www3.epa.gov/npdes/pubs/chemical_precipitation.pdf
3. Haas, D. W., Wentzel, M. C., & Ekama, G. A. (2000). The use of simultaneous chemical precipitation in modified activated sludge systems exhibiting biological excess phosphate removal Part 1: Literature review. *Water SA*, 26, 439. <https://www.wrc.org.za/>
4. Wang, L. K., Hung, Y.-T., & Shammas, N. K. (Eds.). (2005). *Physicochemical treatment processes* (Vol. 3). Humana Press.
5. Loughlaimi, I., Bakher, Z., & Zouhri, A. (2024). Enhanced heavy metal removal from wastewater produced by chemical analysis laboratory using calcium oxide precipitation: pH improvement and characterization of precipitated phases. *J. Jotcsa*.
6. Sillanpää, M., & Shestakova, M. (2017). *Electrochemical water treatment methods: Fundamentals, methods and full scale applications*. Butterworth-Heinemann.
7. Wang, L. K., Hung, Y. T., & Shammas, N. S. (Eds.). (2005). *Physicochemical treatment processes*. Humana Press.
8. Wang, L. K., Shammas, N. S., & Hung, Y. T. (Eds.). (2005). *Advanced physicochemical treatment processes*. Humana Press.
9. Wang, L. K., Hung, Y. T., & Shammas, N. K. (Eds.). (2004). *Physicochemical treatment processes*. Humana Press.
10. Wang, L. K., Shammas, N. K., & Hung, Y. T. (Eds.). (2005). *Advanced physicochemical treatment processes*. Humana Press.
11. Wang, L. K., Shammas, N. K., & Hung, Y. T. (Eds.). (2003). *Advanced physicochemical treatment processes*. Humana Press.
12. Wang, L. K., Hung, Y. T., Lo, H. H., Taricska, J. R., & Li, K. H. (2004). 635. In *Handbook of Environmental Engineering, Volume 3: Physicochemical Treatment Processes* (L. K. Wang, Y.-T. Hung, & N. K. Shammas, Eds.). Humana Press.
13. Wang, L. K., Vaccari, D. A., & Shammas, N. (2007). Chemical precipitation. In *Physicochemical treatment processes* (pp. 141–197). Humana Press. <https://doi.org/10.1385/1-59259-820-x:141>

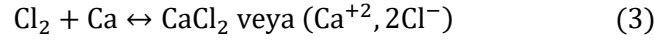
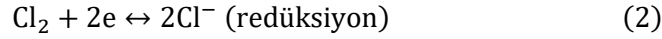
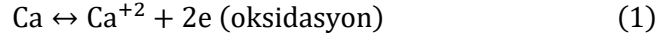
16. KİMYASAL OKSİDASYON

Kimyasal oksidasyon, elektronların oksitleyici bir reaktiften oksitlenen kimyasal türlere transferini içeren bir işlemdir(1). Su ve atık su arıtımında, kimyasal oksidasyon, kirletici maddelerin zararsız veya stabilize ürünlere dönüştürülmesidir. Kimyasal oksidasyon temel işlemleri doğal sularda gerçekleşir ve yüzey sularının doğal olarak kendi kendini temizlemesinde önemli bir mekanizma görevi görür. Gazlı sularda çözünmüş demir ve sülfür kirleticilerinin oksidatif giderimi bunun önemli bir örneğidir. Doğal sudaki organik oksidasyonların etkinliğinin, çözünmüş oksijenin bir oksidant olarak oldukça etkili bir şekilde kullanılmasını katalize etmeye yarayan mikroorganizmaların varlığına bağlı olduğu iyi bilinmektedir. Aslında, bu tür mikroorganizma kataliz prosesler optimize edilmiş ve yüksek konsantrasyonlu organik atık arıtma uygulamalarında "biyolojik prosesler" olarak adlandırılan çeşitli formlara dönüştürülmüştür. Genel çevre mühendisliği terminolojisine göre, kimyasal oksidasyon konusunun normalde biyolojik oksidasyon süreçlerini kapsadığı kabul edilmez. Biyolojik prosesler dahil edilmeden, su ve atık su arıtımında kimyasal oksidasyon uygulamaları, özel endüstriyel kullanımlarda kullanılmaktadır. Bunun nedeni, düşük maliyetli su gereksinimleri göz önüne alındığında, kimyasal oksidasyon yoluyla birim arıtma maliyetinin, ya oksitleyici reaktifin pahalı olması ya da oksidasyon verimliliğinin düşük olması nedeniyle oldukça yüksek olmasıdır. Bu nedenle kimyasal oksidasyon temel işlemlerinin uygulamaları aşağıda özetlenmiştir (1,2):

1. İçme suyu standartlarına uygunluğun sağlanması için oldukça yüksek kaliteli suyunun arıtımı,
2. Toksik kirletici maddeler içeren düşük hacimli endüstriyel atık suların arıtımı,
3. Atık çamurların arıtımı ve
4. Dezenfeksiyon ve tat ve koku kontrolleri gibi durumlarda, kirleticilerin tamamen oksidasyonunu gerektirmeden, istenmeyen atık oluşturan özelliklerin ortadan kaldırılmasıdır.

16.1. Çözünmüş Oksijen ve Oksidasyon Kavramı

Doğal su sistemlerinde organik maddeler, en sık görülen kirletici olduğu bilinmektedir. Bu maddelerin su kalitesi üzerinde olumsuz etkileri vardır; çünkü bunların ayrışması sudaki çözünmüş oksijenin tükenmesine neden olur (3). Çözünmüş oksijen, üst trofik suda yaşayan organizmaların varlığı için gereklidir ve su sisteminin kalitesinin veya kirlilik durumunun en önemli göstergesi olarak geniş çapta kabul edilir. Su ortamındaki oksijen dengesinin analizi, normalde atmosferden oksijen transferinin en önemli oksijen kaynağını oluşturduğunu, kirletici madde tüketiminin ise ana yutakları oluşturduğunu göstermektedir. Bu tür oksijen tüketimine yol açan kimyasal reaksiyonlar oksidasyon işlemleri olarak bilinir. Uygun malzeme dengesini hesaba katmak için, belirli bir yapıdaki her kimyasal değişime, zıt etkiye sahip bir süreç eşlik etmelidir. Bu nedenle, moleküler oksijenin gerçek tüketimi daha doğru bir şekilde indirgeme olarak adlandırılırken, organik kirleticilerin buna eşlik eden bozunması oksidasyon olarak tanımlanır. Oksidasyon ve indirgeme birleşik süreçler olarak gerçekleşmelidir. Yükseltgenme-indirgenmenin işlevsel olarak kabul edilebilir tanımı, reaksiyona giren türler arasındaki elektron transferi açısından verilmektedir. Her bir genel oksidasyon-indirgeme reaksiyonunun, hiçbirisi bağımsız olarak gerçekleşemeyen iki yarı reaksiyondan oluştuğu düşünülebilir. Yarı reaksiyonlardan biri elektron kaybını içerir ve bu oksidasyon olarak tanımlanır. Elektron kazanımını içeren diğer yarı reaksiyon ise indirgeme olarak tanımlanır. Potansiyel elektron alıcısı olarak görev yapan kimyasal türler oksidantlar olarak kabul edilir. Potansiyel elektron donörleri olarak işlev görenlere indirgeyiciler denir. Kalsiyum ve klor arasındaki reaksiyonun kalsiyum klorürü vermesiyle ilgili bir örnek aşağıda verilmiştir (5):



Genel reaksiyon (3) için, iki elektron bir kalsiyum atomundan iki klor atomunun her birine aktarılır. Bileşen yarı reaksiyonları açısından, Eşitlik (1) ile gösterildiği gibi kalsiyum oksitlenir ve Eşitlik (2) ile gösterildiği gibi klor indirgenir. Doğal sulardaki kirleticilerin kontrolü çözünmüş oksijenin sağlanmasına bağlı olduğundan, moleküler oksijenle kimyasal oksidasyon genellikle doğal su kalite kontrolünde en önemli süreç olarak kabul edilmektedir. Sulu sistemlerde oksidant olarak moleküler oksijenin tüketimine atfedilebilen yarı reaksiyonlar aşağıdaki gibi verilebilir:



Yaygın bir kullanım olarak, Eşitlik (4) normal olarak sulu ortam asidik olduğunda ($\text{pH} < 7$) belirtilir ve Eşitlik (5) çözelti alkaline olduğunda ($\text{pH} > 7$) belirtilir. Ancak aslında Eşitlikler (4) ve (5), sulu bir sistemdeki H^+ ve OH^- iyonlarının aşağıdaki gibi denge iyonizasyon süreciyle ilişkilendirilmesi açısından tamamen eşdeğerdir:



H^+ iyonlarının tüketimi H_2O ayrışmasını destekleyerek OH^- iyonlarında artışa yol açacaktır. Tersine, aşırı OH^- iyonlarının oluşması kısmi nötralizasyona yol açarak H^+ iyonlarında bir azalmaya yol açacaktır. Her durumda, Eşitlik (4) veya (5) ile ifade edilen net sonuç, moleküler oksijenin, son reaksiyon ürünü olarak H_2O veya OH^- veren hidrojen atomlarıyla birleştirilmiş bir forma dönüştürülmesidir.

16.2. Yükseltgenme Durumunun Tanımı: Yükseltgenme-indirgenmenin her zaman birleşik reaksiyon süreçleri olarak gerçekleşmesi gerekmesine rağmen, belirli yarı reaksiyonları ayırmak her zaman basit bir konu değildir (4). Kalsiyumun klor ile kombinasyonunu içeren açıklayıcı Eşitlik (3) için ilgili oksidasyon ve indirgeme yarı reaksiyonları açık bir şekilde tanımlanmıştır çünkü kalsiyum klorür ürününün kristal halinde Ca^{+2} ve Cl^- iyonlarından oluştuğu bilinmektedir. Böylece reaksiyonun geneli sonucunda her kalsiyum atomu iki elektron kaybederken, her klor atomu bir elektron kazanmıştır. Eşitlik (4) veya (5)'te gösterildiği gibi moleküler oksijenin H_2O veya OH^- 'ye dönüşümü için, reaksiyona giren oksijen atomlarına bir elektron kazancının atfedilebileceği açık değildir. Kovalent bağlı ve çok elementli bileşikler içeren reaksiyonlarda, elektron kazançları veya kayıplarının belirlenmesindeki belirsizliklerin çözülmesi özellikle zor olabilir. Yükseltgenme-indirgeme değerlendirmesi için gereken görevi basitleştirmek amacıyla, bazen bir dizi kuralı içeren oksidasyon durumu kavramı geliştirilmiştir. Belirli bir molekülün her atomuna, normal atom durumunda o atomun fazla veya eksik elektron sayısını belirten bir oksidasyon durumu değeri atanır.

Genel olarak kabul edilen bir kural olarak, atanan oksidasyon durumu değerlerini belirtmek için Romen rakamları kullanılır. Her atom için (hidrojen ve helyum hariç) kovalent bağ için sekiz değerlik elektronunun mevcut olduğu oktet kuralına dayanarak, oksidasyon durumunun değeri -VII ila +VII arasında değişebilir.

Oksidasyon durumu değerlerinin atanmasına ilişkin genel kurallar aşağıdaki gibidir (6):

1. Birleşmemiş atomik veya element halindeki herhangi bir atom için oksidasyon durumu değeri sıfırdır.
2. Kovalent bağlı bir tür için, bir çift atom arasında paylaşılan elektronlar tamamen elektronegatifliği daha yüksek olana atanır.
3. İki benzer atom veya aynı elektronegatifliğe sahip atomlar arasındaki kovalent bağ için, bağ elektronları, paylaşan iki atoma eşit bölünmeyle atanır.
4. Bir kimyasal türdeki tüm atomların oksidasyon değerlerinin toplamı, o türün net iyon yüküne eşit olmalıdır.

Çevre Mühendisliği uygulamaları için, suda ve atık sularda yaygın olarak bulunan kimyasal türlerde bulunan elementler için, azalan elektronegatiflik açısından sıralama $O > Cl > Br > I > N > S > C > H >$ metaller şeklinde verilebilir (7). Genel olarak, homomoleküler bir bileşik dışındaki herhangi bir türdeki oksijen atomlarının oksidasyon durumuna -II değeri ve hidrojen atomlarının oksidasyon durumuna +I değeri atanabilir. Daha az elektronegatif elementlerle bağlanmada, bir nitrojen atomuna -III oksidasyon durumu değeri atanabilir ve benzer şekilde bir kükürt atomuna -II değeri atanabilir. Kalan elementlerin atomlarının oksidasyon durumu değeri daha sonra oksidasyon durumu değerlerinin toplamını düzenleyen kural 4 kullanılarak türetilir. Oksidasyon durumu atamasına ilişkin yönergelerin anlaşılmasına yardımcı olmak için Tablo 1'de bir dizi örnek gösterilmektedir. Oksidasyon durumu atamasına yönelik basitleştirilmiş yönergelerin uygulanmasına ilişkin dikkate değer bir istisna, hidrojen peroksit (H_2O_2) durumudur. Açıkçası, H_2O_2 'deki oksijen atomları için -II ve hidrojen atomları için +I ataması, daha önce belirtilen kural 4'ü ihlal ederek -II net oksidasyon durum toplamını verecektir. Oksidasyon durumu ataması için kuralların sıkı bir şekilde uygulanması, oksijen atomları için -I ve hidrojen atomları için +I değerlerini verecektir. Tek bir elementin birçok farklı atomunun farklı bağlanma yapılarında yer alabildiği ve dolayısıyla farklı oksidasyon durumu değerleri atanabildiği karmaşık moleküller durumunda başka bir komplikasyon ortaya çıkar.

Örneğin; asetik asiti (CH_3COOH) ele alalım. Karbon atomlarından biri, üç hidrojen atomuna ve bir karbon atomuna bağlıdır ve buna uygun şekilde -III oksidasyon durumu atanmalıdır. Diğer oksijen atomu bir karbon atomuna, tek bağlı bir oksijen atomuna ve çift bağlı bir oksijen atomuna bağlıdır ve bu nedenle uygun şekilde atanmış bir oksidasyon durumuna +III sahip olmalıdır. Oksijen atomları için -II ve hidrojen atomları için +I atanmasına ilişkin basitleştirilmiş kılavuzun uygulanmasıyla, asetik asitteki karbon atomlarının oksidasyon durumu değeri sıfır olarak hesaplanır. Bu son değer, atama kurallarıyla türetilen iki karbon atomu için değerlerin ortalamasını temsil eder. Yükseltgenme-indirgenme değerlendirmesinde malzeme dengesi amacıyla, belirli bir elementin atomları için ortalama yükseltgenme durumu değerinin kullanılması oldukça tatmin edicidir. Bununla birlikte, birkaç farklı atom için değerlerin örtülü ortalaması nedeniyle, oksidasyon durumlarının kesirli değerleriyle karşılaşılabilecektir. Öne çıkan bir örnek, basitleştirilmiş yönergelerle türetilen karbon atomlarının oksidasyon durumunun $-2/3$ olarak verildiği fenoldür (C_6H_5OH).

Tablo-1. Bazı kimyasal bileşiklerin oksidasyon durumları (11, 12).

Kimyasal türler	Oksidasyon durumu ve değeri		
Azot bileşikler			
NH ₃	N=-III	H=+I	
N ₂	N=0		
N ₂ O	N=+1	O=-II	
NO ₂ ⁻	N=+III	O=-II	
NO ₂	N=+IV	O=-II	
NO ₃ ⁻	N=+V	O=-II	
Karbon bileşikleri			
CH ₄ (Metan)	C=-IV	H=+I	
CH ₃ OH (metanol)	C=-II	H=+I	O=-II
C ₆ H ₆ (benzen)	C=-I	H=+I	
H ₂ CO (formaldehit)	C=0	H=+I	O=-II
HCOOH (formik asit)	C=+II	H=+I	O=-II
HCO ₃ ⁻ , CO ₃ ⁻² , CO ₂	C=+IV	H=+I	O=-II
Sülfür Bileşikleri			
H ₂ S	S=-II	H=+I	
S ₂ O ₃ ⁻²	S=+II	O=-II	
SO ₂ , SO ₃ ⁻²	S=+IV	O=-II	
SO ₄ ⁻²	S=+VI	O=-II	
S-C-N bileşikleri			
CN ⁻	N=-III	C=+II	
CNO ⁻ , NCO ⁻	N=-III	C=+IV	O=-II
SCN ⁻	N=-III	C=+VI	S=-II
Klor bileşikleri			
HCl	Cl=-I	H=+I	
Cl ₂	Cl=0		
HOCl	Cl=+I	H=+I	O=-II
ClO ₂	Cl=+I	H=+I	
ClO ₃ ⁻	Cl=+V	O=-II	
Metal-oksijen bileşikleri			
MnO ₂	Mn=+IV	O=-II	
MnO ₄ ⁻	Mn=+VII	O=-II	
Cr(OH) ₃	Cr=+III	O=-II	H=+I
CrO ₄ ⁻² , Cr ₂ O ₇ ⁻²	Cr=+VI	O=-II	

16.3. Kimyasal Oksidasyon Teorisi

Kimyasal oksidasyon, kirletici maddelerin uzaklaştırılmasına veya etkisiz hale getirilmesine uygulanabilen, Çevre Mühendisliğinin temel işlem süreci olarak kabul edilebilir. Temel arıtma tasarımı optimizasyon gereksinimlerinden biri, uygun reaktif dozunun belirlenmesidir. Kimyasal oksidasyon durumunda doz hesaplamaları ilgili kimyasal reaksiyonların stokiyometrisine dayanmalıdır. Reaksiyonun kapsamı ve kirletici maddelerin etkili bir şekilde uzaklaştırılması için uygun koşullar, kimyasal termodinamik değerlendirmelerle belirlenmelidir. Bir reaktörün uygun

tasarımında alıkonma süresi ve buna karşılık gelen hacim son derece önemlidir. Bu tasarım parametreleri, ilgili reaksiyonların kinetiğinin anlaşılmasıyla elde edilecektir. Kimyasal oksidasyonun stokiyometrisi, termodinamiği ve kinetiği, istenen proses optimizasyonunun anlaşılmasında önemli olan temel ilkeleri oluşturur.

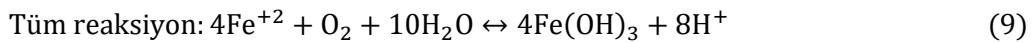
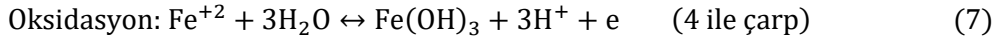
16.4. Yükseltgenme-İndirgeme Süreçlerinin Stokiyometrisi

Sulu çözeltilerde ölçülebilir düzeyde serbest elektron bulunmadığı ve bu nedenle oksidasyon ve indirgemenin eşleştirilmiş ve dengeli bir şekilde gerçekleşmesi gerektiği belirtilmektedir. Yükseltgenme-indirgeme işlemlerinin stokiyometrik dengesi için, bu nedenle aşağıdaki iki tür kütle korunum kriterinin karşılanması gerekir (8,10):

1. Elementel malzemelerin korunması: Genel reaksiyonda herhangi bir kimyasal elementin toplam atom sayısında net bir kazanç veya net bir kayıp olamaz.

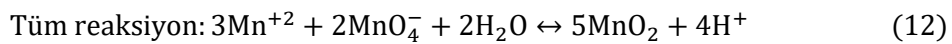
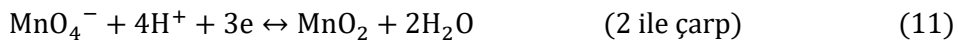
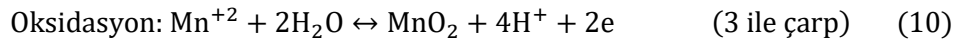
2. Elektron dengesi: Oksidant tarafından kazanılan elektronların sayısı, oksitlenen elementlerin kaybettiği elektron sayısına eşit olmalıdır. Yükseltgenme-indirgeme denklemlerini dengelemenin en basit yöntemi yarı reaksiyon yaklaşımını kullanmaktır. Bireysel kimyasal elementler cinsinden malzeme dengesi, oksidasyon ve indirgeme yarı reaksiyonlarının her birinde elde edilir. Daha sonra elektron kazancı ve kaybının tam dengesini sağlamak için ilgili yarı reaksiyonların uygun oranlarda birleştirilmesiyle elektron dengesi kolayca elde edilir. Bu yöntem iyonik türlerin reaksiyonlarına kolayca uygulanır ancak kovalent bağlı organik moleküllerin oksidatif bozunmalarına doğrudan uygulanmaz. İkinci durumda, oksidasyon durumları kavramının uygulanmasıyla genel reaksiyondaki elektron dengesini belirlemek daha uygun olacaktır. Yükseltgenme-indirgeme değerlendirmesi ve stokiyometrik reaksiyon dengesi için mevcut yöntemleri göstermek amacıyla aşağıda bir dizi örnek verilmiştir (11).

(a) Sudaki çözünmüş demirin havalandırma yoluyla uzaklaştırılması:



Yukarıdaki örnekte elektron kazancı ve kaybı dengesi, ilgili oksidasyon ve indirgeme yarı reaksiyonlarının 4:1 oranı kullanılarak elde edilir. İkincisi, temel malzeme dengesi gereksinimlerini karşılamak için ayrı ayrı dengelenir. Daha sonra genel reaksiyon, iki yarı reaksiyonda bireysel reaktan ve ürün türlerinin eklenmesiyle elde edilir. Denklemin her iki tarafında yer alan herhangi bir tür, reaktan veya ürün olarak yalnızca fazla sayıyı verecek şekilde uygun şekilde ayarlanır.

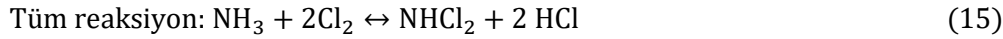
(b) Çözünmüş manganezin permanganat oksidasyonu ile çıkarılması:



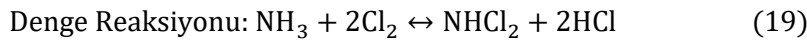
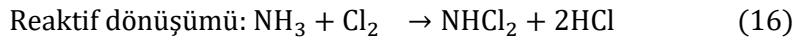
Yukarıdaki örnekte, istenen stokiyometrik dengelyi elde etmek için belirlenen oksidasyon ve indirgeme yarı reaksiyonlarının 3:2 oranının gerekli olduğu bulunmuştur. Hem çözünmüş manganez (+II) iyonları hem de çözünür permanganat (+VII) reaktifi, çözünmeyen bir manganez dioksitin (+IV)

oluşmasıyla karşılıklı reaksiyonla sudan uzaklaştırılır. Farklı oksidasyon durumlarındaki manganez iyonları oksidant ve indirgeyici olarak rol oynar.

(c) Çözünmüş amonyağın dikloramine kısmi dönüşümü:

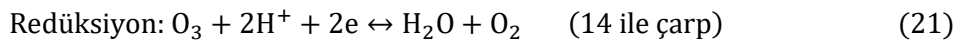
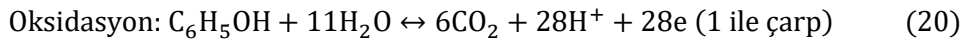


Belirtilen oksidasyon ve indirgeme yarı reaksiyonlarının 1:2 oranının, istenen stokiyometrik dengeyi elde etmek için yeterli olduğu bulunmuştur. Bununla birlikte, yukarıda gösterilen yarı reaksiyonlar, gerçekte meydana gelen kimyasal reaksiyonun büyük ölçüde hatalı bir temsili göstermektedir. Klorür iyonları, gerçek genel reaksiyonda reaksiyon ara maddeleri olarak yer almaz. Bu nedenle, oksidasyon durumu kavramının aşağıdaki şekilde uygulanmasıyla genel reaksiyonun doğrudan dengelenmesi daha uygun olacaktır (17):

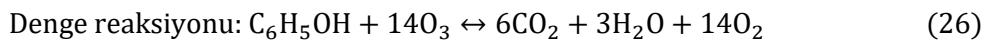
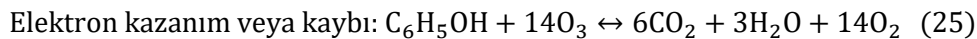
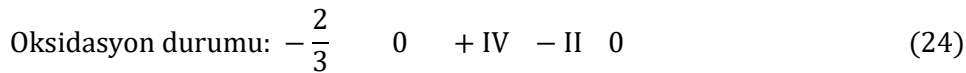


Yukarıdaki yöntemde oksidant ve indirgeyici moleküllerin oranı elektron dengesi kriterinden belirlenir. Daha sonra tam reaksiyon dengesini elde etmek için elementel malzeme dengesi uygulanır.

(d) Fenolün ozonlama yoluyla oksidatif bozunması:



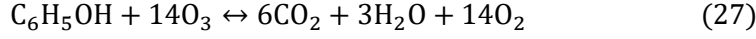
Yarı reaksiyon yaklaşımı, oksidasyon-indirgeme reaksiyonlarını dengelemek için yöntemin faydasını göstermek için yine kullanılır. Doğrudan reaksiyon dengesi yaklaşımı aşağıda gösterilmiştir:



Yukarıdaki reaksiyonu dengelemek için tüketilen her ozon molekülü için bir oksijen molekülünün üretildiği varsayılmaktadır. Geriye kalan stokiyometrik reaksiyon dengesi daha sonra elementel malzeme dengesi ile elde edilir.

16.5. Kimyasal Oksidasyonun Termodinamiği

Dengeli bir genel denklemde ifade edildiği şekliyle kimyasal stokiyometri, net bir kimyasal değişimin ne ölçüde gerçekleşeceğini göstermez. Çoğunlukla, reaksiyonun boyutunun tahmin edilebilmesinden önce ayrıntılı reaksiyon mekanizması değerlendirilmesi gerekir. Örneğin, aşağıdaki denklemde ifade edildiği gibi fenolün oksidatif bozunması (11, 13,14):

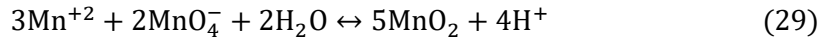


Bu reaksiyonun birçok ara aşamada gerçekleştiği bilinmektedir. Gerçek net reaksiyon, değişimle ilişkili enerjilere ve ayrıca belirli koşullar altında bireysel ara reaksiyon adımının ilerleyeceği hıza bağlı olacaktır. Reaksiyon hızının (kinetik) yorumlanması, ilgili reaksiyon mekanizmalarının tam olarak anlaşılmasını gerektirecektir ve genelleştirilmiş bir şekilde ele alınması zor olacaktır. Ancak reaksiyonun enerjisi, kimyasal sistemin başlangıç ve son durumlarının bilgisinden elde edilebilir. Kimyasal enerji yorumlarının bilimi genellikle termodinamik olarak bilinir. Stokiyometrik olarak dengeli bir kimyasal denklem için reaksiyonun ileri yönde hareket ettiği varsayılabilir. Reaksiyonun belirli bir boyutuyla ilişkili net bir enerji değişikliği olacaktır. Reaksiyonun kapsamı, denklemde temsil edildiği gibi stokiyometrik oranlarda reaktanların mol sayısı cinsinden verildiğinde, karşılık gelen enerji değişimi, reaksiyonun standart serbest enerjisi olarak bilinir; ΔF° olarak gösterilir. Örneğin fenolün ozonlama yoluyla oksidatif bozunmasını ele alalım; ilgili standart serbest reaksiyon enerjisi, ilgili reaktan ve ürün moleküllerinin bilinen serbest oluşum enerjilerinden hesaplanabilir. Böylece $\Delta F^\circ = -1150$ kcal değeri hesaplanır. Geleneksel olarak negatif işaret, belirtilen reaksiyon için ileri yönde serbest bırakılan enerjiyi belirtir. Bu nedenle, fenolün ozonlanması oldukça ekzotermiktir ve yalnızca enerji konularına bağlı olarak tamamlanmaya devam etmesi beklenebilir. Yükseltgenme-indirgeme süreçleri, oksitlenmiş türlerden oksidanta elektron transferini içerecek şekilde tanımlandığından, bu süreçlerin elektrokimyasal reaksiyonlara benzer olduğu düşünülebilir. Aslında, sulu çözeltilerdeki iyonik reaktanların oksidasyon-redüksiyon reaksiyonlarının çoğu, ayrı elektrotlarda oksidasyon ve redüksiyonun gerçekleştiği eşleşmiş elektrokimyasal yarı hücreler tarafından simüle edilebilir. Anot (yükseltgenme) ve katot (indirgeme) arasındaki potansiyel farkının değeri, belirtilen yükseltgenme-indirgeme çifti için itici kuvvetin büyüklüğünü belirtmeye yarar. Hücre potansiyelinin, reaksiyonun serbest enerjisi açısından itici kuvvetin alternatif göstergesi ile ilişkilendirilmesi arzu edilir. Bu, standart bir hücre potansiyeli tanımlanarak elde edilir;

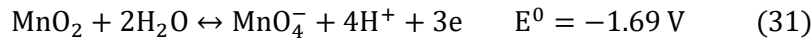
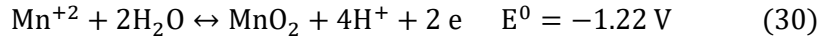
$$\Delta F^\circ = -nFE^\circ \quad (28)$$

Burada; ΔF° : reaksiyonun standart serbest enerjisi (kcal); n: belirtilen kimyasal reaksiyon için aktarılan elektron sayısı; F: 96.500 coulomb değerine sahip olduğu bulunan Faraday sabiti ve E° : reaksiyon için standart hücre potansiyelidir (V). Bu dönüşüm ilişkisini kullanarak, Reaksiyon (27) için standart hücre potansiyeli $E^\circ = 1,78$ V olarak hesaplanır. Fenolün ozonlanması bir elektrokimyasal reaksiyon hücresinde simüle edilemediğinden, hesaplanan E° kesinlikle yalnızca varsayımsal bir gösterge olarak belirlenir. Genel olarak iyonik reaktanları içeren oksidasyon-indirgeme işlemlerinin enerjik fizibilitesini belirtmek için hücre potansiyeli değerlerini kullanmak daha uygundur. İyonik olmayan reaktanlar için serbest enerji kavramı, spesifik reaksiyon süreçlerinin enerjik fizibilitesini belirtmek için mantıksal olarak daha uygun olmaya devam etmektedir. Yükseltgenme-indirgeme işlemlerinin termodinamik değerlendirmesi için standart hücre potansiyeli yaklaşımının bir avantajı, ayrı ayrı yükseltgenme veya indirgeme yarı reaksiyonları için ayrı yarı hücre veya elektrot potansiyellerinin türetilmesindedir. Sulu kimyasal işlemlerde yaygın olarak karşılaşılan elektrot reaksiyonlarının seçilmiş bir listesi için 25°C'deki standart oksidasyon potansiyelleri Tablo 2'de

verilmiştir. Örneğin, çözünmüş manganezin permanganat oksidasyonu ile çıkarılmasını içeren reaksiyonu ele alalım;



Genel reaksiyonun iki yarı hücre reaksiyonuna ayrılması daha önce gösterilmiştir. Yarı hücre reaksiyonlarının her birini bir oksidasyon işlemi olarak ifade etme kuralı kullanılarak ilgili elektrot reaksiyonları aşağıdaki gibi verilebilir:



Eşitlik (28) ile verilen standart hücre potansiyeli daha sonra $E^0 = 0,47 \text{ V}$ değerini vererek iki elektrot potansiyelinin birleştirilmesiyle elde edilir. Eşitlik (8) gibi belirli bir oksidasyon-indirgeme işlemi için standart hücre potansiyeli; reaktan veya ürün türlerinin her birinin aktivitesinin (veya konsantrasyonunun) birim molaritede olduğu bir durumdaki hücre potansiyelidir. Hücre potansiyelinin pozitif bir değeri, reaksiyonun ileri yönde ilerlemesinin enerji açısından uygun olduğunu gösterir. Reaksiyon ilerledikçe veya reaksiyona giren türlerin aktivitesi (veya konsantrasyonu) birim molariteden saptığında, gerçek hücre potansiyeli buna göre değişecektir. Belirli bir reaksiyon için hücre potansiyelinin reaksiyonun serbest enerjisi ile ilişkisi;

$$\Delta F^0 = -nFE^0 \quad \text{veya} \quad \Delta F = -nFE \quad (32)$$

Sulu çözeltideki kimyasal reaksiyonların termodinamik değerlendirmeleri;

$$\Delta F = \Delta F^0 + RT \ln Q \quad (33)$$

Burada; R: gaz sabiti; T: mutlak sıcaklık ve Q: her biri uygun stokiometrik oranların gücüne yükseltilmiş ürün konsantrasyonu terimlerinin reaktan konsantrasyonudur.

$$\Delta F = \Delta F^0 + \frac{RT \ln [\text{MnO}_2]^5 [\text{H}^+]^4}{[\text{Mn}^{+2}]^3 [\text{MnO}_4^-]^2 [\text{H}_2\text{O}]^2} \quad (34)$$

Sulu çözeltiler için suyun konsantrasyonu çok az değişir ve suyun aktivitesi her zaman bir olarak kabul edilir. Manganez dioksit ürünü suda çözünmez ve konsantrasyonu her zaman çözünürlük ürünüyle sınırlıdır ve bu nedenle aktivitesi yine geleneksel olarak birlik olarak alınır.

$$\Delta F = \Delta F^0 + \frac{RT \ln [\text{H}^+]^4}{[\text{Mn}^{+2}]^3 [\text{MnO}_4^-]^2} \quad (35)$$

Ampirik olarak belirtilen kütle etkisi yasasına göre, tersinir bir sürecin ileri ve geri yönlerindeki reaksiyon hızlarının, ilgili reaktan türlerinin konsantrasyonlarına bağlıdır. Reaktanlar ve ürünlerin konsantrasyon ilişkisi sonucu, ileri ve geri reaksiyon hızlarının eşit olduğu bir denge durumuna ulaşılır.

$$\frac{[\text{H}^+]^4}{[\text{Mn}^{+2}]^3 [\text{MnO}_4^-]^2} = K \quad (36)$$

Burada; K denge sabitidir. Termodinamik açıdan bakıldığında, ileri veya geri yönde reaksiyon için net bir itici kuvvetin olmadığı durum $\Delta F = 0$ dır.

$$\Delta F = 0 = \Delta F^0 + RT \ln K \quad \text{ve} \quad \Delta F^0 = -RT \ln K \quad (37)$$

Yükseltgenme-indirgenme süreçlerinde hücre potansiyeli ile reaksiyonun serbest enerjisi arasındaki ilişki dikkate alınarak aşağıdaki denklemler elde edilir:

$$E = E^0 - (RT/nF) \ln Q \quad (38)$$

$$E^0 = (RT/nF) \ln K \quad (39)$$

Bir oksidasyon elektrot işlemi için, reaktan bölümü Q, sırasıyla oksitlenmiş ve indirgenmiş durumlardaki reaktan konsantrasyonlarının oranını temsil eden [oksitlenmiş]/[indirgenmiş] ile değiştirilebilir. Bilinen değerleri gaz sabiti ve Faraday sabiti yerine koyarsak ve reaksiyon sıcaklığının yaklaşık 300° K olduğunu varsayarsak:

$$E = E^0 - (0.06/n) \log([oksidasyon/redüksiyon]) \quad (40)$$

Yukarıdaki denklem Nernst denklemi olarak bilinir ve elektrokimyasal ve oksidasyon-indirgeme işlemlerinin değerlendirilmesinde yaygın olarak uygulanır. Kinetik sınırlamalar dışında, belirli bir oksidasyon-indirgeme reaksiyonu için hesaplanan standart hücre potansiyeli, reaksiyonun sabit başlangıç koşulları altında ilerleyeceği sınırın tahmin edilmesinde faydalıdır. Reaksiyon (29) alındığında örneğin $E^0 = 0,47$ Volttur. Denklem (40)'a göre,

$$E = 0.47 - (0.06/6) \log([H^+]^4/[Mn^{+2}]^3 [MnO_4^-]^2) \quad (41)$$

Reaksiyon dengeye ulaşır ($E=0$);

$$[H^+]^4/([Mn^{+2}]^3 [MnO_4^-]^2) = 10^{47} \quad (42)$$

$$[Mn^{+2}]^3 [MnO_4^-]^2 = 10^{-47} [H^+]^4 \quad (43)$$

$[Mn^{+2}]$ ve $[MnO_4^-]$ konsantrasyon değerleri hemen hemen aynı olacak şekilde eşdeğer miktarda permanganat reaktif eklenirse:

$$[Mn^{+2}] = 10^{-9.4} [H^+]^{0.8} \quad (44)$$

Bu kalıntı konsantrasyonu değeri molar konsantrasyon cinsinden verilmektedir. Bu kalıntı değerini daha yaygın olarak kullanılan su kalitesi birimi mg/L manganee dönüştürmek için, 55×10^3 (mg cinsinden manganee atom ağırlığı) çarpım faktörü kullanılmalıdır.

$$[Mn^{+2}] = 2.2 \times 10^{-5} [H^+]^{0.8} \quad \text{mg/L} \quad (45)$$

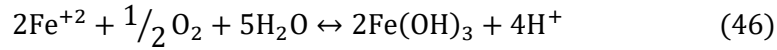
Bu nedenle, atık çözeltinin pH'ı 1 kadar düşük olsa bile, manganee dioksit çözünürlüğünün bu değer altında olması koşuluyla manganee kalıntısının $2,2 \times 10^{-5}$ mg/L'den az olması gerekir. Yalnızca kimyasal termodinamiğe dayanarak permanganat oksidasyonu, manganeein giderilmesi için etkili bir yöntemdir. Standart hücre potansiyeli değerleri mevcut olduğu sürece, su kirliliği kontrolüne uygulamada herhangi bir oksidasyon-indirgeme çiftinin termodinamik fizibilitesini tahmin etmek için benzer hesaplamalar yapılabilir.

16.6. Kimyasal Oksidasyonun Kinetik Yönleri

Suda yaygın olarak bulunan elementel bileşenlerin çoğu, çözülmüş oksijen atmosferden taşındığı sürece yüksek derecede oksitlenmiş değerlik durumlarında mevcut olacaktır (9). Bununla birlikte, indirgenmiş formdaki kirletici türler genellikle doğal sularda bulunur, çünkü dinamik su sistemlerinde

termodinamik dengeye nadiren ulaşılır veya bu denge korunur. Denge durumlarına ulaşmadaki başarısızlık ise kinetik sınırlamalara atfedilir. Bu tür kinetik sınırlamalar, havalandırma veya oksijen gazı uygulamalarının su kirleticilerinin oksidatif giderimi için genel olarak etkili yöntemler olarak belirlenmemiş olmasından da sorumludur. Ozon, hidrojen peroksit ve peroksi asitler gibi diğer aktif oksijen reaktif türleri daha düşük derecelerde kinetik sınırlamalara tabidir. Bu nedenle, kimyasal oksidasyon prensiplerinin su ve atık su mühendisliğine uygulanmasında kinetik konular en kritik proses tasarım faktörleri olarak kabul edilmelidir.

Hidrojenin su verecek şekilde oksidasyonu gibi görünüşte basit reaksiyonlar için bile araya giren geçiş süreçleri genellikle çok karmaşıktır. Özellikle çözücü-çözünen etkileşimleri ve safsızlık katalitik etkileri, sulu faz reaksiyonlarını sıklıkla daha da karmaşık hale getirir. Bu nedenle, belirli bir reaksiyonun kinetiğinin önceden değerlendirilmesine yardımcı olacaktır. Proses optimizasyonu için reaksiyon hızlarının deneysel ölçümlerine ve değişen çevresel parametrelerin etkilerinin korelasyonlarına dayalı ampirik yaklaşımlara güvenilmelidir. Ampirik kinetik değerlendirmelerin uygulanmasında, kimyasal reaksiyonun hızını etkileyebilecek temel fiziksel parametrelerin anlaşılması gerekliliğini korumaktadır. Homojen reaksiyonlar durumunda önemli parametreler reaktan ve katalizör konsantrasyonları ve reaksiyon sıcaklığıdır. Basitçe ifade edilen bir kimyasal kinetik teorisi olarak, genel bir reaksiyonun ayrı bir reaksiyon adımındaki geçiş hızı, reaksiyona giren moleküllerin karşılaşma sıklığı ve karşılaşan türlerin enerji durumları açısından tanımlanabilir. Reaksiyon sıcaklığı etkisi, reaksiyona giren moleküllerin ortalama enerjisinin yüksek sıcaklıklarda daha büyük olmasına atfedilir. Karşılaşmanın sıklığı etkisi, yaygın olarak bilinen kütle eylem yasasının bir biçimi olarak basitçe ifade edilebilir. Kinetik denklemlerin stokiometrik ilişkilerle ilişkili olmadığı ve belirli kimyasal reaksiyonlar için bulunan benzerliklerin tamamen tesadüfi olduğu vurgulanmalıdır. Bu, sudaki demir iyonunun çözünmüş oksijenle oksidasyonu ile gösterilmektedir (8).



Hız eşitliği aşağıdaki gibidir:

$$-\frac{d[\text{Fe}^{+2}]}{dt} = k[\text{Fe}^{+2}][\text{O}_2][\text{OH}^-]^2 \quad (47)$$

Bu durumda oksidasyon hızının, demir iyonu ve çözünmüş oksijen konsantrasyonlarına göre birinci dereceden ve hidroksil iyon konsantrasyonuna göre ikinci dereceden olduğu söylenir. Kinetik değerlendirmeye uygulanan kütle etkisi yasası, reaksiyon hızının, katılan reaktanların "aktif kütleleri" ile orantılı olduğunu belirtecek şekilde değiştirilmelidir. "Aktif kütleler", karmaşık bir reaksiyon dizisi içinde hız belirleyici bir geçiş adımında yer alan aktifleştirilmiş türleri temsil ettiği anlaşılmaktadır. "Aktif kütle" ile geleneksel formdaki reaktan arasındaki konsantrasyon ilişkisi, sıcaklık, çözeltinin pH'ı, ortamın iyonik gücü ve katalitik veya inhibe edici bileşenlerin varlığı dahil olmak üzere çeşitli çevresel faktörlerden etkilenebilir. Pratik atık arıtma sistemlerinde homojen reaksiyon koşullarıyla nadiren karşılaşılır ancak karıştırılmalı kesikli reaktörle buna yakın bir şekilde yaklaşılabilir. Bir veya daha fazla reaktanın etkin olmayan şekilde karıştırılması veya dağıtılması kolaylıkla daha fazla hız sınırlamasına yol açabilir. Oksijen ve ozon gibi sınırlı çözünürlüğe sahip gazlı reaktiflerin uygulanmasında, reaktan dozlarının harici eklemelerle sürekli olarak yenilenmesi gerekir. Gaz halindeki reaktiflerin ara yüzey transferleri genellikle yavaştır ve istenen oksidasyon üzerinde hız kısıtlamaları oluşturabilir. Ara yüzeydeki gaz transferi, sıvı film taşıma mekanizması ile oldukça iyi bir şekilde açıklanmaktadır. Reaktif çözünürlüğü tarafından yönetilen bir denge, sıvının ince film yüzey tabakası içindeki gaz-sıvı ara yüzünde kurulur. Hareketsiz koşullar altında çözünmüş gaz, bu yüzey film tabakasından moleküler difüzyon yoluyla toplu çözeltiye taşınır. Artan türbülans

seviyelerinde, yüzey filmi sıklıkla yer değiştirir ve çözünmüş gazın toplu çözeltiye taşınması desteklenir. Gaz transfer hızı şu şekilde ifade edilebilir:

$$dC/dt = k_1 A(C_s - C) \quad (48)$$

Burada; k_1 : sıvı film yenileme hızı sabiti; A arayüzey yüzey alanı (m^2); C_s : doyumluk çözeltisi konsantrasyonu (mg/L); C : gazın toplu çözelti konsantrasyonu (mg/L); ve t : zamandır (sa). Bu nedenle, artırılmış gaz çözünmesi, artan türbülans seviyelerinin yanı sıra artan temas yüzey alanları tarafından da tercih edilir. Bu değerlendirmelere dayalı tasarım parametreleri, aktif oksidant olarak oksijen veya ozon kullanıldığında, arıtma prosesinin optimizasyonunda en önemli faktörler olarak kabul edilebilir. Atık arıtma uygulamalarının çoğunda, reaktör sistemleri, reaktanların bir kısmı veya tamamı sabit akış altında olacak şekilde tasarlanmıştır. Bunlar sürekli karıştırmalı tank reaktörleri veya tampon/piston akışlı reaktörler olarak temsil edilebilir. İlki, kademeli konsantrasyon gradyanlarına sahip bir dizi kesikli reaktörden oluşuyor. İkincisi, akış yönünde sürekli bir konsantrasyon gradyanı ile karakterize edilir. Doğal sulardaki oksijen dengesi belki de zamansal konsantrasyon değişikliklerini yöneten çeşitli kinetik faktörlerin karmaşık karşılıklı ilişkilerinin en belirgin örneğidir. Sabit bir noktada çözünmüş oksijen konsantrasyon değişimlerinin oranını tanımlayan genelleştirilmiş bir ilişki aşağıdaki şekilde verilmiştir:

$$\partial C / \partial t = \varepsilon (\partial^2 C / \partial x^2) - U (\partial C / \partial x) \mp \sum S \quad (49)$$

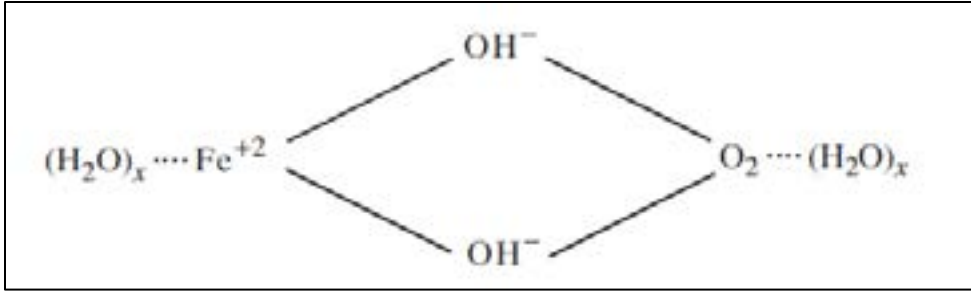
Burada; ε : türbülanslı difüzyon katsayısı; U : doğrusal akış hızıdır (m/s); x : akış yönü boyunca mesafe (m) ve $\sum S$: oksijen kaynakları ile yutakların birleşiminden kaynaklanan net oksijen konsantrasyonu değişimidir (mg/L).

16.7. Su/Atıksu Arıtmada Havalandırma

Havalandırma, çevre kirliliği mühendisliğinde en önemli temel işlem süreçlerinden biri olarak geniş çapta kabul edilmektedir (16). Daha pratik arıtma sistemi tasarımlarına ulaşmak için uygun hız hızlandırıcı katalizörlerin kullanılması bazen mümkün olabilir. Katalizörlerin en yaygın olarak bilinen grupları arasında yer alan geçiş metali iyonları, homojen katalitik proses tasarımlarında kullanıldığında daha sonra giderim zorlukları ortaya çıkarabilir. Sulu iyonik kirleticilerin çözünmüş oksijen oksidasyonunda, reaksiyon hızlarının alkali çözeltilerde çok daha yüksek olduğu genel olarak bilinmektedir. Bu tür oksidasyon işlemlerinin ayrıntılı reaksiyon mekanizmalarının anlaşılması mevcut olmasa da, elektron transferini köprüleyen türler olarak katalitik bir rol oynayan OH^- iyonları açısından bir açıklama yapılabilir. Demir iyonu oksijenasyonunun kinetiği, sulu iyonik türlerin oksidasyon süreçleri arasında belki de en kapsamlı şekilde incelenenidir. Oksidasyon hızı şu şekilde ifade edilebilir (17):

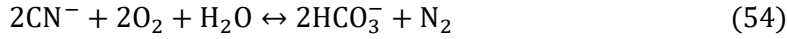
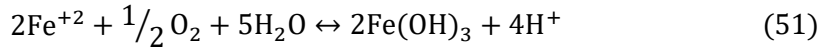
$$-\frac{d[Fe^{+2}]}{dt} = k[Fe^{+2}][OH^-]^2[O_2] \quad (50)$$

Bu kinetik ilişki, aşağıdaki köprü yapısına dayanan hız belirleme sürecinin varsayımıyla tutarlı olacaktır:



Şekil 1. Oksidasyonun kinetik ilişkisi (11).

Hız ilişkisiyle tutarlı olmak için, oksitlenen her demir iyonu için iki köprü oluşturan OH^- gruplarından biri, reaksiyona giren oksijen molekülüne elektron taşınmasında rol oynayabilir. Diğeri, reaksiyon için ilave bir itici güç olarak hizmet etmek üzere ortaya çıkan demir iyonu ile kompleksleştirici bir ligand olarak tutulabilir. Stokiyometrik denge, tüketilen her oksijen molekülü için dört demir iyonunun oksitlenmesini gerektirir. Şekil 1'de elektron bağlanmasını takip eden ara oksijen türleri, üç ilave demir iyonunun oksidasyonunda yer almalıdır. Sonraki reaksiyonlar, Şekil 1'de gösterilen önerilen mekanizma aynı zamanda hümik ve tanik asitler gibi organik ligandların varlığında rapor edilen geciktirici etkilerle de tutarlıdır. Mn^{+2} , sülfid ve siyanür gibi diğer iyonik kirlenici türleriyle moleküler oksijen reaksiyonunda benzer köprü mekanizmaları öne sürülebilir. Fe^{+2} , Mn^{+2} , HS^- ve CN^- ile moleküler oksijen reaksiyonları için stokiyometrik ilişkiler sırasıyla aşağıdaki şekilde ifade edilebilir:



Yukarıdaki reaksiyonların her birinde ürün, oksitlenmiş reaktanla karşılaştırıldığında daha asidik olma eğilimindedir. Bu nedenle reaksiyon ilerledikçe pH'ta bir düşüş beklenebilir. Oksidasyon hızı büyük ölçüde OH^- iyon konsantrasyonuna bağlı olduğundan, çözeltinin pH'ının düşmesine arıtma verimliliğinde bir düşüşün eşlik etmesi beklenebilir. Bu, bir başka önemli arıtma sistemi tasarım parametresine, yani reaksiyon sisteminin yeterince tamponlanması gerektiğine dikkat edilmesi gerektiğine işaret etmektedir. Endüstriyel atık arıtma uygulamalarında genellikle tamponlama reaktiflerinin eklenmesi gerekir. Karbonat-bikarbonat tampon çifti, arıtılmış atık su kalitesine ilişkin ilave endişeler olmaksızın amaca hizmet edecektir. Heterojen katalitik oksidasyon sistemlerinin kanıtlanmış arıtma sistemlerinde pratik olduğu henüz kanıtlanmamıştır. Bununla birlikte, granüler aktif karbon üzerinde adsorpsiyonla birleştirilmiş katalitik oksidasyon, en azından kinetik verimlilik açısından iyi bir umut vaat etmektedir. Örneğin siyanür detoksifikasyonunda siyanür, siyanat ve amonyağa dönüştürülür. Bakır iyon katalizörünün varlığında, düşük siyanat verimiyle amonyağa dönüşüm tercih edilir. Bakır katalizörü tüketilir ve bakır karbonat olarak çökeltir ve yeni reaktifin veya geri kazanılan reaktifin reaktöre sürekli olarak eklenmesi gerekir. Petrol atıklarının oksidatif bozunmasına havalandırmanın uygulanması yalnızca otokatalitik koşullar altında etkilidir. Aşağıda gösterilen serbest radikal zincir reaksiyon mekanizmaları gereklidir:





Başlatma işlemi olarak bilinen reaksiyon (55), geçiş metali katalizörlerinin varlığıyla desteklenebilir. Reaksiyonlar (56) ve (57), zincirin yayılmasından ve genel reaksiyonun sürdürülmesinden sorumludur. Zincir sonlandırma genellikle radikal rekombinasyon veya orantısızlık yoluyla gerçekleşir. Ara hidroperoksit (RO_2H), orijinal hidrokarbon (RH) kirlenici maddeyle karşılaştırıldığında daha hızlı oksitlenir. Otokataliz, bazı ara ürünlerin Reaksiyona (55) benzer süreçlerle daha kolay serbest radikallere dönüştürülmesinden kaynaklanmaktadır.

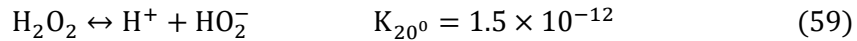
Kinetik çalışmalar, sulu petrol atıklarının katalitik oksidasyonunun makul zaman aralıklarında ancak $150^\circ C$ 'nin üzerindeki yüksek sıcaklıklarda sağlanabileceğini göstermektedir. Örneğin benzenin katalitik oksidasyonunda fenol, aşağıdaki kinetik ilişkiye sahip bir ara ürün olarak gözlenir:

$$dx/dt = k(1 - x)x^2 \quad (58)$$

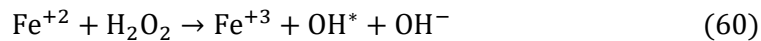
Burada; $x = [C_6H_5OH]/[C_6H_5OH]_{max}$ ve max with fenol oksidasyon hızı benzenin fenole dönüşüm hızını aştığında ulaşılan fenolün sınırlayıcı konsantrasyonunu belirtir. Benzen bozunması açısından oran katlanarak artacaktır.

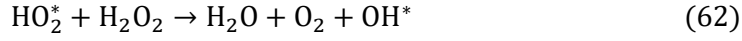
16.8. Hidrojen Peroksit ve Peroksijen Reaktifleri

Hidrojen peroksit, birçok yaygın su kirlenici türlerinin arıtılmasında oksitleyici bir madde olarak teknik olarak çok etkilidir (15). Ancak oldukça yüksek maliyeti, büyük ölçekli atık arıtma sistemlerinde pratik kullanımını sınırlamıştır. Bununla birlikte, hidrojen peroksit dahil olmak üzere peroksijen reaktifleri, bazen işlenmesi zor olan atıkların arıtılmasında oksidantlar olarak çok faydalıdır. Saf H_2O_2 , kaynama noktası $152,1^\circ C$ ve donma noktası $-0,89^\circ C$ olan soluk mavi, şurup kıvamında bir sıvıdır. Güçlü oksitleyici gücü ve kolay ayrışması nedeniyle normalde ticari olarak sulu çözeltiler halinde satılmaktadır. Ticari olarak sülfürik asit veya amonyum sülfat-sülfürik asit çözeltilerinin elektrolizi ile üretilir. Anotta üretilen peroksidisülfat geri kazanılır ve ardından iki aşamalı bir reaksiyonla hidrolize edilerek hidrojen peroksit elde edilir. H_2O_2 , yüksek sıcaklıkta ve düşük basınçta damıtma yoluyla fazla su ile birlikte hızla uzaklaştırılır. Seyreltik damıtık, ağırlıkça %28-35 H_2O_2 içeren ticari sınıf ürünler verecek şekilde daha fazla damıtma yoluyla konsantre edilir. Alternatif olarak H_2O_2 organik oksidasyon işlemleriyle üretilir. Hidrojen peroksit, antrakinolün moleküler oksijenle oksitlenmesiyle antrakinon elde edildiğinde yan ürün olarak üretilir. Su ile ekstraksiyon yoluyla geri kazanılır ve damıtma yoluyla konsantre edilir. Hidrojen peroksit sudan biraz daha kolay iyonize olur ve aşağıda gösterildiği gibi ayrışır:

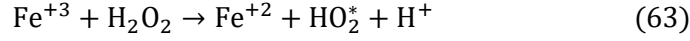


İyonik inorganik kirlenicilerin oksidasyonunda hem oksidasyon potansiyeli hem de reaksiyon kinetiği açısından oldukça etkilidir. Bununla birlikte, organik kirlenicilerin oksidatif bozunmasına yönelik etkinliği, büyük ölçüde OH^- ve HO_2^- radikallerini verecek şekilde bir ara ayrışmaya bağlı gibi görünmektedir. Bu nedenle, hidrojen peroksit, OH^- radikallerini vermek üzere H_2O_2 'nin ayrışmasını tetikleme eğiliminde olan demir iyonlarının varlığında oksitleyici bir madde olarak en etkili olanıdır. H_2O_2 'nin demir sülfatla kombinasyonu halk arasında Fenton reaktifi olarak bilinir. Fenton reaktif sisteminde yer alan başlıca reaksiyonlar aşağıdaki gibidir:





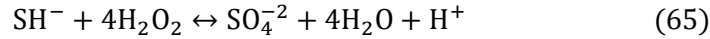
Reaksiyonlar (61) ve (62) bir zincirleme proses oluşturur, böylece büyük miktarlarda hidrojen peroksidin ayrışmasını katalize etmek için yalnızca küçük miktarda demir iyonu gerekli olur. Organik türler otooksidasyona kolaylıkla duyarlı olduğundan, OH^* radikalleri tarafından zincirleme reaksiyonların başlatılması genellikle organik kirleticilerin etkili bir şekilde bozulmasına yol açacaktır. H_2O_2 'nin demir iyonların varlığında ayrışması 65°C 'nin üzerinde aşağıdaki reaksiyonla da mümkündür:



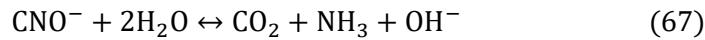
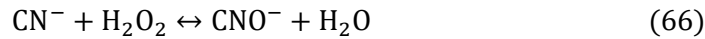
Reaksiyon (63) tarafından üretilen demir iyonu da Reaksiyon (60) ile hızla reaksiyona girecektir. OH^* -radikal üretim reaksiyonlarının yalnızca pH 3-5 aralığında etkili bir şekilde gerçekleştiği bulunmuştur. Bu nedenle, Fenton reaktifinin organik kirletici oksidasyonuna uygulanması için etkili pH aralığı da benzer şekilde sınırlıdır. Daha önce belirtildiği gibi hidrojen peroksit oldukça pahalı bir kimyasal reaktiftir. Su kirletici oksidasyon uygulamalarındaki faydasına ilişkin çalışmalar genellikle refrakter organiklerin arıtılabilirliğine odaklanmıştır. Hızlı oksidasyon ve etkili oksidant kullanımı sağlamak için H_2O_2 'nin ağırlığının yaklaşık 1,5 katı miktarındaki demir sülfatın gerekli olduğu bulunmuştur. Bu, OH^* -radikallerinin oksidatif reaksiyon süreçlerinde yer alan aktif türler olduğu varsayımını destekleme eğilimindedir. Hidrojen peroksitin aynı zamanda sülfidler, sülfidler ve siyanürler gibi oksitlenebilir inorganik atıkların arıtımında da etkili olduğu bilinmektedir. Nötr koşullar altında, hidrojen sülfür elementel kükürte oksitlenir:



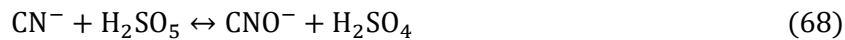
Alkali çözeltilerde reaksiyon, nihai ürün olarak sülfat verecek şekilde ilerleyecektir:



Sülfid giderimi açısından oldukça spesifik oksidant kullanım verimlilikleri kolaylıkla elde edilir. H_2O_2 'nin sülfid veya kükürt dioksitin sülfata dönüşümündeki etkinliği, H_2O_2 'nin SO_2 analiz uygulamalarında yaygın kullanımıyla kanıtlanabilir. H_2O_2 ile oksidasyon yoluyla siyanürün uzaklaştırılmasının aşağıdaki reaksiyonlarla gerçekleştiği bilinmektedir:



Yukarıdaki siyanür oksidasyon reaksiyonu için en uygun pH aralığı 8 ila 10'dur. Bakır gibi eser katalitik metal iyonlarının varlığıyla arıtma hızı büyük ölçüde hızlandırılabilir. Reaksiyon (66), Reaksiyon (67)'ten çok daha hızlı ilerler ve bu nedenle genellikle ana ürün olarak siyanat üretilir. Hidrojen peroksit ve formaldehit ile reaksiyonlara dayalı bir kaplama atığı siyanür arıtma prosesi ticari olarak pazarlanmaktadır. Persülfürik asit (H_2SO_5), Reaksiyon (68) ile gösterildiği gibi siyanürün siyanata dönüştürülmesinde etkili olduğu bulunan başka bir peroksijen reaktifidir.



Tablo 2. 25 °C’de H₂O₂ çözeltisinin özgül ağırlıkları (11).

% Ağırlıkça H ₂ O ₂	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	0.9970	1.004	1.0039	1.0074	1.0109	1.0144	1.0179	1.0214	1.0250	1.0286
10	1.0322	1.0358	1.0394	1.0431	1.0468	1.0505	1.0542	1.0579	1.0616	1.0654
20	1.0692	1.0730	1.0768	1.0806	1.0845	1.0884	1.0923	1.0962	1.1001	1.1040
30	1.1080	1.1120	1.1160	1.1200	1.1240	1.1281	1.1322	1.1363	1.1404	1.1445
40	1.1487	1.1529	1.1571	1.1613	1.1655	1.1698	1.1741	1.1784	1.1827	1.1871
50	1.1915	1.1959	1.2003	1.2047	1.2092	1.2137	1.2182	1.2227	1.2273	1.2319
60	1.2365	1.2411	1.2458	1.2505	1.2552	1.2599	1.2617	1.2695	1.2743	1.2791
70	1.2839	1.2888	1.2937	1.2986	1.3035	1.3085	1.3135	1.3185	1.3236	1.3287
80	1.3338	1.3390	1.3442	1.3494	1.3546	1.3598	1.3651	1.3704	1.3758	1.3812
90	1.3866	1.3921	1.3976	1.4031	1.4086	1.4141	1.4197	1.4253	1.4309	1.4365
100	1.4422									

Hidrojen peroksitin oldukça yüksek maliyeti göz önüne alındığında, önemli uygulama alanlarının yalnızca düşük düzeyde reaktif tüketimi gerektiren atık arıtma sistemleri etrafında yoğunlaştığını görmek doğaldır. Bu nedenle, hidrojen peroksit; koku kontrolü, aktif çamur, askıda katı madde çöktürmenin iyileştirilmesi ve ilave oksijen ilavesi için kullanılır. Çok çeşitli tehlikeli kirleticilerin oksidatif bozunmasındaki etkinliğine ek olarak, hidrojen peroksit reaktifleri, kullanım ve uygulama kolaylıkları açısından bir avantaj sağlamaktadır. Hidrojen peroksit, değişen konsantrasyonlarda sulu reaktifler formunda kolayca dozlanır. Reaktif konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak sulu hidrojen peroksit çözeltilerinin 25°C'deki özgül ağırlığı Tablo 2'de tablo halinde verilmiştir. Bu nedenle gerekli reaktif dozu hacim ölçümleriyle kolayca uygulanır. Atık su deşarj standartlarının sıkı bir şekilde uygulanması nedeniyle, hem evsel hem de endüstriyel atık arıtma tesislerinde hidrojen peroksitin tamamlayıcı bir reaktif olarak kullanımının önemli ölçüde artması beklenebilir.

16.9. Yüksek Sıcaklıkta Islak Oksidasyon

Etkin oksidasyon hızı, reaksiyon sıcaklığının artmasıyla artar. Ancak üst sıcaklık suyun kritik sıcaklığı olan 374°C ile sınırlıdır. Kritik sıcaklık, dışarıdan uygulanan basınca bakılmaksızın sıvı fazın bulunamayacağı sınırlayıcı sıcaklıktır. 100°C'nin üzerindeki sıcaklıklardaki reaksiyonlarda, reaksiyon ortamını sıvı halde tutmak için atmosferik basınçlardan daha yüksek basınçlar gerekir (19).

Reaktör sıcaklık tasarımındaki diğer bir sınırlayıcı faktör, birçok organik kirleticinin yüksek buhar basıncına ve ayrıca sudaki düşük çözünürlüğe sahip olmasıdır. Oldukça yüksek sıcaklıklarda, bu kirletici maddelerin bir kısmı tercihen buhar damıtma olgusu aracılığıyla buhar fazına aktarılacaktır. Gaz fazında bu türler çok daha yavaş oranlarda oksidasyona uğrayacaktır. Öte yandan askıda katı maddeler veya sıvı emülsiyonlar, sulu faz reaksiyonlarının bir parçası olarak etkili bir şekilde oksitlenebilir. Bu nedenle, pratik basınç sınırlamaları ile belirlenen mümkün olan en yüksek tasarım sıcaklığı, belirli bir atık sistemi için optimum reaksiyon sıcaklığını temsil etmeyebilir.

Yüksek sıcaklıkta ıslak oksidasyon, kolayca susuzlaştırılmayan, çözünmüş organikler ve çürütülebilir biyokatılar içeren endüstriyel atıkların arıtımında yaygın olarak uygulanabilir. Etkili oksidasyon için gereken optimum sıcaklık ve basınç, atık bileşenlerinin özelliklerine ve ayrıca arzu edilen arıtma derecesine bağlı olacaktır. Kirleticilerin zararsız ürünlere oksidatif olarak tamamen parçalanması için genellikle 200°C ila 300°C arasındaki sıcaklıklar ve 500 psi ila 4000 psi arasındaki basınçlar

kullanılır. Öte yandan, biyokatıların (çamur) arıtılmasının birincil amacı için, 200°C'lik bir sıcaklık ve yaklaşık 500 psi'lik bir basınç genellikle yeterli olacaktır.

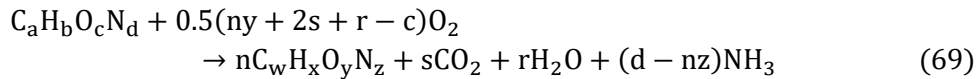
Sürekli çalışma koşulları altında, ekzotermik oksidasyon prosesi nedeniyle üretilen ısı, reaktörün istenilen sıcaklıkta tutulması için yeterlidir. Kirletici madde bozulmasına ilişkin olarak arıtma derecesi, atık suyun artık kimyasal oksijen ihtiyacı cinsinden uygun şekilde ölçülür. Çamur stabilizasyonu amacıyla, filtrelemeye karşı spesifik dirençte istenilen değere ulaşılan kadar arıtmaya devam edilir. Arıtılan atık sıvı bir depolama tankına iletilir ve yaklaşık 60–80°C'ye önceden ısıtılır. Çamur kütleleri, depolama tankına kabul edilmeden önce 1/4 inçten daha küçük boyuttaki parçacıklara ufalanır. Atık sıvı ve basınçlı havanın ölçülü karışımı, arıtılmış atık su ile ısıtılan bir dizi ısı eşanjöründen geçirilir. Başlatma sırasında reaktöre gelen karışım, otooksidasyonun yeterince hızlı bir hızda sürdürülmesi için gerekli reaksiyon sıcaklığına kadar ısıtılır. Sürekli çalışma döngüsünde, atık su daha yüksek bir sıcaklıkta çıkacak ve dolayısıyla giren sıvıyı ısıtmak için kullanılacaktır. Bir ısı eşanjörü yoluyla termal enerji azaltımının ardından atık akım, daha sonra, ürün gazlarının ve fazla buharın sıvı akışından uzaklaştırıldığı bir gaz-sıvı ayırıcıdan geçirilir.

Biyokatıların termal oksidasyonu ve koşullandırılması aşağıdaki avantajlara sahiptir (18):

1. Mükemmel susuzlaştırma özelliklerine sahip biyokatılar üretir.
2. İşlenmiş çamurun kimyasal şartlandırmaya ihtiyacı yoktur.
3. İşlem, çamuru dezenfekte ederek patojenik mikroorganizmalardan arındırır.
4. Toksik maddelerin varlığı nedeniyle biyolojik olarak stabilize edilemeyen çamurlar için uygundur.
5. Biyokatı bileşimindeki değişikliklere karşı duyarsızdır.

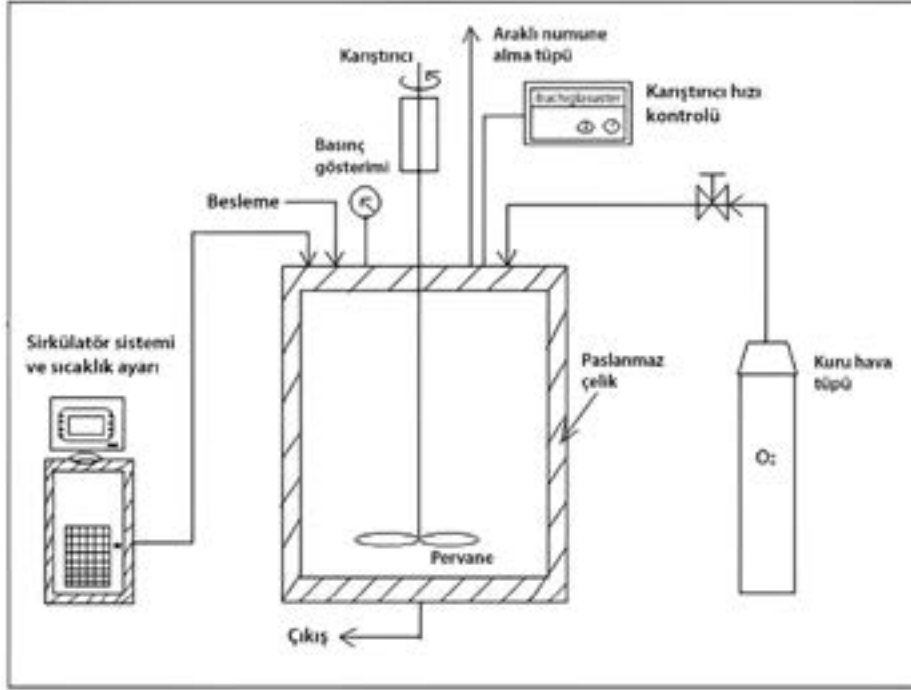
Bununla birlikte, oksidasyon işleminin sürecin yatırım maliyetinin yüksek olması, ehil operatör gerekliliği, arıtılması gereken kokulu gaz ortaya çıkması ve asitle yıkamayı gerektiren kireç oluşumu gibi bazı dezavantajları da vardır:

Kirletici oksidasyonun boyutu, reaksiyon sıcaklığının bir fonksiyonu olarak belirlenen denge değerleri tarafından kontrol edilir. Denge oksidasyon hızını korumak için gerekenden fazla oksijen enjeksiyonu, arıtma verimliliğinin artmasına yardımcı olmayacaktır. Öte yandan, yetersiz oksijen sağlanması oksidasyon hızını engelleyecektir. Bu nedenle, ıslak oksidasyon sisteminin uygun maliyetli tasarımı büyük ölçüde hava besleme oranının uygun seçimine bağlıdır. Stokiyometrik oksijen gereksinimi göz önüne alındığında, ıslak oksidasyon işleminde organik proteinli atığın nitrojen bileşeninin genellikle amonyak formunda salındığı anlaşılmalıdır. Karbon ve hidrojen bileşenleri sırasıyla karbondioksit ve suya oksitlenir. Ayrıca çoğu pratik uygulamada organik atığın yalnızca kısmi oksidasyonu gerekli veya sağlanır. Dolayısıyla oksijen ihtiyacı aşağıdaki stokiyometrik ilişkiye göre tahmin edilebilir (11):



Burada; $r = 0.5[b - nx - 3(d - nz)]$; $s = a - nw$; $C_aH_bO_cN_d$ = giriş suyundaki organik bileşenlerin ampirik formülü ve $C_wH_xO_yN_z$ = atık sudaki organik bileşenlerin ampirik formülüdür. Ancak Eşitlik (69) oldukça hantaldır ve uygulanması zordur. Bu nedenle pratikte giriş ve çıkış KOİ değerlerinin belirlenmesi tavsiye edilir. Bu değerler arasındaki fark daha sonra ıslak oksidasyon işleminde oksijen tüketiminin bir ölçüsü olarak kullanılır. Islak hava oksidasyon sistemi özellikle susuzlaştırılması zor organik çamur atıklarının arıtımı için uygundur. Ticari uygulamada “Zimmerman süreci” olarak bilinir. Endüstriyel atık arıtma uygulamalarında, Zimmerman prosesinin etkinliği birçok farklı türde kağıt hamuru ve kağıt fabrikası atığı için kanıtlanmıştır. Bu durumların her birinde,

organik bileşenler zararsız karbondioksit ve suya dönüştürülür. İnorganik bileşenler sülfat kimyasal maddelerine oksitlenir ve geri kazanılıp kağıt hamuru hazırlama işlemine geri dönüştürülebilir.



Şekil 2. Islak hava oksidasyonu (17).

Normalde yüksek sıcaklık ve yüksek basınçlı sistemler kullanılır. Endüstriyel atık arıtma ve geri kazanımına yönelik ıslak hava oksidasyon uygulamaları, bir kağıt hamuru tesisinin atıksuyundan istenen organik bileşenlerin uzaklaştırılması ve kostik soda geri kazanımı için tasarlanan prosestir. Islak oksidasyon reaktörü, çürütülebilir bileşenlerin %95-98 oksidasyonunu sağlamak amacıyla 300°C'nin biraz üzerinde ve 2500-3000 psi basınçta çalıştırılır. Kireç ilavesiyle yeniden kostikleştirilir ve kraft hamurlaştırma işleminde kullanılmak üzere geri dönüştürülür. Atık su biyokatırlarının (çamur) oksidasyonuna yönelik uygulamalarda önemli hedefler mikroorganizmaların yok edilmesini, kokunun giderilmesini ve katıların filtrelenebilirliğini sağlamaktır. %30 veya daha az KOİ azalması düzeyindeki düşük oksidasyon dereceleri, belirtilen hedeflerin elde edilmesi için genellikle yeterlidir.

16.10. Geçiş Metal İyon Yükseltgenme Sistemleri

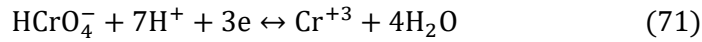
Geçiş metali iyon türlerinin sulu sistemlerin hem organik hem de inorganik bileşenlerinin oksidasyonu için etkili katalizörler olduğu bilinmektedir. Yükseltgenme-indirgeme reaksiyonları özünde elektron transfer süreçleridir. Krom ve mangan gibi geçiş metali elementlerinden bazıları, oksijenli anyonlar olarak çok yüksek oksidasyon durumlarında mevcut olacaktır. Anyonik türleri, örneğin kromat ve permanganat, özellikle güçlü oksidantlardır. Katyonik geçiş metali iyon sistemleri esas olarak oksidasyon katalizörleri olarak etkilidir. Bununla birlikte, bu tür katalizörlerin atık su arıtımına uygulanması, geçiş metallerinin suda yaşayan organizmalar üzerindeki toksisitesi nedeniyle sınırlıdır. Yaygın olarak kabul edilen su kalitesi standartlarını karşılamak için geçiş metali içerikleri genellikle sıkı sınırlar içinde kontrol edilmelidir. Oksidasyon reaktifleri olarak anyonik geçiş metali türleri çok daha etkilidir. Atık oksidasyon uygulamalarında yalnızca dikromat ve permanganat yaygın olarak kullanılmaktadır.

16.10.1. Kromik Asit Oksidasyonu

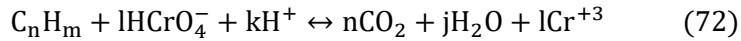
Kromik asit hem organik hem de inorganik oksidasyon reaksiyonlarında son derece önemli bir reaktiftir. Oksidasyon potansiyeli açısından kromik asit, yalnızca asidik koşullar altında bir oksidant olarak en etkili olanıdır. Sulu sistemlerde kromat iyonu türleri aşağıdaki denge ilişkisine uygun olarak iki kimyasal formda mevcut olacaktır:



Monomerik bikromatın aslında organik bileşenlerin oksidasyonunda etkili oksidant olduğu da belirlenmiştir. Bikromat oksidasyon yarı reaksiyonu:



Reaksiyon (71)'de elde edilen ürün krom iyonu, pH'ın alkali koşullara ayarlanması ve $\text{Cr}(\text{OH})_3$ olarak çöktürülmesi yoluyla çözüldürden çıkarılabilir. Kromik asit reaktifi, kimyasal oksijen ihtiyacının ölçümü için standart yöntemde bir oksidant olarak kullanılması nedeniyle atık su mühendisliğinde iyi bilinmektedir. Fe(II), Mn(II), sülfür ve siyanür gibi iyonik inorganik türlerin oksidasyonu genellikle ortam sıcaklıklarında etkili oranlarda ilerleyecektir. Organik maddelerin oksidasyon oranları, kirlenici türlerin doğasına göre büyük ölçüde değişebilir. Genel olarak organiklerin oksidasyonu, hidrokarbonlardan alkollerin, karbonillerin, asitlerin ve son olarak karbondioksitin çeşitli oksijenli aşamalarına doğru adım adım ilerleyecektir. KOİ testinde organik kirlenicilerin oksidasyonu genelleştirilmiş reaksiyonla temsil edilebilir,



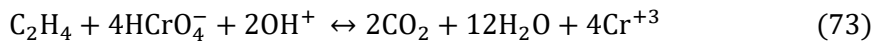
Elektron değişim dengesini sağlamak için aşağıdakiler gereklidir; $l = 4n/3 + m/3$

Oksijen atomlarındaki stokiyometrik denge için; $j = 10n/3 + 4m/3$

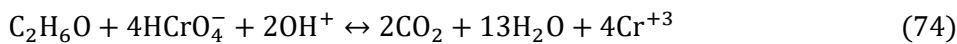
Hidrojen atomu stokiyometrik dengesi için; $k = 2j - l = 16n/3 + 7m/3$

Diğer elementlerle kimyasal olarak birleştirilmiş formdaki oksijen atomları için her zaman -II oksidasyon durumu değerinin atanmasına ilişkin daha önce belirtilen yönergeyi aklımızda tutabiliriz. Dolayısıyla reaksiyon (73), denklemin sol tarafındaki C_nH_m 'ye ve sağ tarafındaki suya eşit artışlarla H_2O eklenerek oksijenli organiklere de uygulanabilir.

Basit açıklayıcı bir örnek şu şekilde verilmiştir:

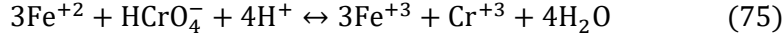


Oksitlenecek organik türlerin moleküler formülü $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ise (örneğin, etanol veya metil eter), reaksiyon, Reaksiyona (73) ilave bir H_2O eklenerek dengelenebilir:

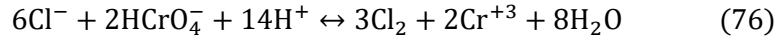


Yukarıdaki stokiyometrik reaksiyon dengesi, bilinen herhangi bir organik bileşenin spesifik miktarlarına karşılık gelen KOİ'nin hesaplanmasına izin verir. Daha da önemlisi, standart KOİ ölçüm tekniğiyle ilişkili kimyasal ve su kalitesi ilkelerini göstermektedir. Kabul edilen konvansiyona göre KOİ, atık suyun litresi başına miligram oksijen birimi cinsinden eşdeğer oksijen tüketimi olarak ifade edilir. Oksitlenebilir kirlenicilerin tamamen parçalanmasını sağlamak için fazla miktarda kromik asit

reaktifi kullanılır. Geriye kalan kromik asit reaktifi, aşağıdaki şekilde gösterildiği gibi demirli amonyum sülfatla titrasyon yoluyla ölçülür:



Tüketilen kromik asit eşdeğerlerinin sayısı daha sonra tüketilen her milieşdeğer oksidant için 8 mg KOİ faktörü ile oksijen tüketimine dönüştürülür. KOİ genel olarak atığın yüzey sularına boşaltıldığındaki oksijen tüketim potansiyelinin bir ölçüsü olarak tanımlanır. Doğal sularda oksijene dayanıklı fakat kromik asit tarafından oksitlenebilen herhangi bir türün varlığı, hatalı KOİ ölçümlerine yol açacaktır. Sudaki klorür iyonu, Reaksiyon (76)'ye göre kromik asit tarafından oksitlenebildiğinden önemli bir örnektir,

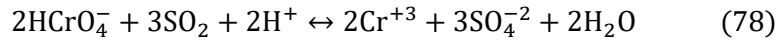


Bu klorür etkileşimi, kromik asit reaksiyon sistemine cıva sülfatın eklenmesiyle ortadan kaldırılabilir, böylece klorür iyonu, ayrışmamış cıva klorüre bağlanır.



Bu nedenle, kromik asit oksidasyonu ile ölçülen KOİ verileri, su numunesindeki havada oksitlenebilen inorganik türlerin yanı sıra çürüyebilen organiklerin de göstergelerini temsil eder. Krom genellikle zehirli bir metal olarak kabul edilir ve atık sulara deşarjının sınırlandırılması gerekir. Bu nedenle kromik asit, su veya atık su arıtma reaktifi olarak yaygın şekilde kullanılmaz. Aslında kromik asidin korozyon önleme uygulamalarında su şartlandırma kimyasal madde olarak kullanımı giderek azaltılmaktadır.

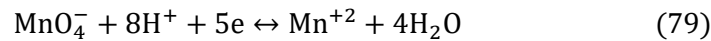
SO₂ ile kromat indirgenmesi aşağıdaki şekilde gösterilmektedir:



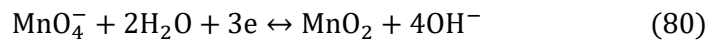
Yukarıdaki kromat atık arıtma şemasında kükürt dioksit, sülfata oksitlenir. Kromat atık kontrol uygulamalarında diğer benzer oksidasyon-indirgeme sistemleri kullanılmaktadır.

16.10.2. Permanganat Oksidasyonu

Permanganat hem asit hem de alkali koşullarda oksitleyici bir madde olarak etkilidir. Asit koşulları altında oksidasyon yarı reaksiyonu şu şekilde ilerleyecektir:



Nötr veya alkali koşullar altında yarı reaksiyon şu şekilde ilerleyecektir:

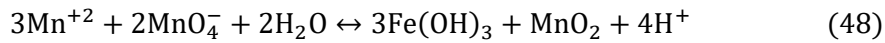
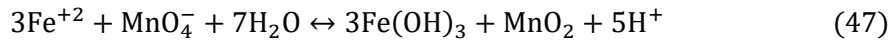


Tablo 3. Permanganat oksidasyonu ile su Arıtımı (17).

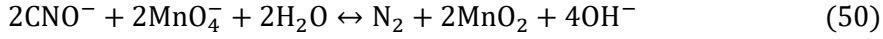
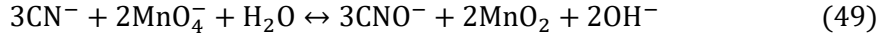
Kirlilik türü	KMnO ₄ dozu, kirlilik ağırlık oranı
Pestisitler	
Vapona	1.50
Phosdrin	1.10
Endothal	0.55
2,4-D	0.70
Koku içeren endüstriyel kimyasal maddeler	
Benzonitril	0.70
Metil akrilat	2.00
Etil akrilat	2.00
m-Klorofenol	12.0
o-Klorofenol	8.00
p-Klorofenol	7.00
m-Kresol	7.20
o-Kresol	6.00
p-Kresol	6.00

Organik kirleticiler söz konusu olduğunda oksidasyon hızı, bireysel kimyasal türlerin yapısına göre büyük ölçüde değişebilir. Sudaki organik maddelerin çoğu, hafif arıtma koşulları altında permanganata karşı neredeyse hiç reaktif olmayabilir. Organik maddelerin permanganat oksidasyonunun, ester tipi köprü geçiş yapısı yoluyla oksijen transferini içerdiği bilinmektedir. Permanganat reaksiyonlarını kolaylaştırmak için daha yüksek oranda oksijenli veya doymamış organik türlere kolaylıkla erişilebilir. Fenoller, hümkik ve tanik asitler gibi bu tür organik bileşenler endüstriyel atık sulardaki renk, tat ve kokunun organik kaynaklarından sorumludur. Bu nedenle permanganat oksidasyonu genellikle renk, tat ve koku uygulamalarında etkilidir. Permanganat oksidasyonu ile tedavi edilebilen bazı spesifik pestisitlerin ve kokulu kirleticilerin listesi Tablo 3'te gösterilmektedir.

Permanganat arıtımının bir diğer önemli uygulaması da yeraltı suyu kaynaklarından elde edilen içme suyu kaynaklarındaki çözünmüş demir ve manganezin kontrolüdür. Karşılık gelen kimyasal reaksiyonlar aşağıdaki gibidir:



Çözünmüş Fe(II) ve Mn(II), daha yüksek oksidasyon aşamalarında bu metallerin çözünmeyen hidratlı oksitlerine dönüştürülür. Çökeltiler daha sonra pıhtılaşma ve filtrasyon yoluyla çıkarılır. Demir ve manganezin permanganat oksidasyonu oldukça etkilidir ve kolaylıkla gerçekleştirilebilir. Ara manganeyz iyonları, atık sisteminde çözünmüş oksijen tarafından ikincil oksidasyonlara neden olan otooksidasyon katalizörleri olarak etkilidir. Bu nedenle, tam tedavi için gereken permanganat dozunun genellikle reaksiyonlar (47) veya (48) tarafından hesaplanan teorik miktardan önemli ölçüde daha az olduğu bulunur. Potasyum permanganat bazen sülfür ve siyanür gibi toksik inorganik anyonik türlerin kontrolünde kullanılır. İşleme reaksiyonu koşullarına bağlı olarak sülfür, sülfat ve elementel kükürt karışımına dönüştürülür. Sülfat normalde baskın üründür. Elemental kükürt, hidratlı manganeyz dioksit topakları üzerinde adsorbe edilecek ve daha sonra filtreleme yoluyla uzaklaştırılabilecektir. Siyanür oksidasyonunun iki aşamada ilerlemesi beklenmektedir:

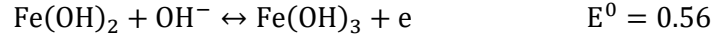


Reaksiyon (49), Reaksiyon (50) ile karşılaştırıldığında çok daha hızlıdır. Çoğunlukla siyanür çok daha az toksik olan siyanata dönüştürülecektir. Sadece daha zorlu arıtma koşulları altında moleküler nitrojene dönüşüm önemli ölçüde gerçekleşecektir. Permanganat genellikle endüstriyel atık sularındaki inorganik KOİ ile ilgili kirleticilerin giderilmesinde etkilidir.

16.11. Kimyasal Oksidasyon Tasarım Örnekleri (11)

Örnek 1.

Demirin +II durumundan +III durumuna oksidasyonunu temsil eden iki elektrot reaksiyonu için standart oksidasyon potansiyelleri aşağıdaki şekilde listelenmiştir:



Her ikisi de aynı oksidasyon sürecini temsil eden bu iki ilişki karşılıklı olarak tutarlı mıdır?

Çözüm:

Standart elektrot potansiyeli, yalnızca tüm reaktanların konsantrasyonları birim molar aktivitede mevcut olduğunda tersinir elektrot reaksiyonuna karşılık gelen değer olarak tanımlanır. Belirli koşullar altında gerçek elektrot potansiyeli Nernst denklemiyle verilir:

$$E = E^0 - (0.06/n)\log\{[\text{oksitlenmiş}]/[\text{indirgenmiş}]\}$$

Bu nedenle ilk reaksiyon için;

$$E = -0.771 - (0.06/1)\log\{[\text{Fe}^{+3}]/[\text{Fe}^{+2}]\}$$

İkinci reaksiyondaki standart durum, $[\text{OH}^-] = 1 \text{ M}$ 'nin olmasını ve $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ile $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 'ün çözeltiyle dengede çökmesini gerektirir. $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ve $\text{Fe}(\text{OH})_3$ için çözünürlük ürünleri Tablo 1'deki gibidir.

$$[\text{Fe}^{+3}][\text{OH}^-]^3 = 1 \times 10^{-36}$$

$$[\text{Fe}^{+2}][\text{OH}^-]^2 = 1.64 \times 10^{-14}$$

Böylece ikinci reaksiyonun standart durum koşulu altında;

$$[\text{Fe}^{+}] = 1 \times 10^{-36} \text{ M}; [\text{Fe}^{+2}] = 1.64 \times 10^{-14} \text{ M}$$

Birinci reaksiyona göre yukarıdaki koşulların belirtilmesi ve değerlerin Nernst denkleminde yerine konulmasıyla şu elde edilir;

$$\begin{aligned} E &= -0.771 - \frac{0.06 \log 10^{-36}}{1.64} \times 10^{-14} = -0.771 - 0.06(-36 + 13.8) = -0.771 + 1.322 \\ &= 0.561 \text{ V} \end{aligned}$$

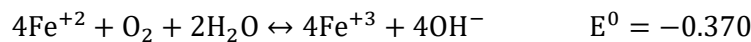
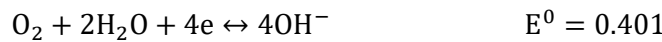
Tablo 1. Seçilen Elektrot Reaksiyonlarının Standart Oksidasyon Potansiyelleri

Electrode reaction	E^0 (V)
$H_2 \leftrightarrow 2H^+ + 2e^-$ [Base for the standard electrode potential]	0.00
$Ag \leftrightarrow Ag^+ + e^-$	-0.799
$2Br^- \leftrightarrow Br_2(aq) + 2e^-$	-1.09
$2HCN \leftrightarrow (CN)_2 + 2H^+ + 2e^-$	-0.37
$(CN)_2 + 2H_2O \leftrightarrow 2HCNO + 2H^+ + 2e^-$	-0.33
$HCOOH \leftrightarrow CO_2 + 2H^+ + 2e^-$	0.20
$H_2C_2O_4 \leftrightarrow 2CO_2 + 2H^+ + 2e^-$	0.49
$Ce^{3+} \leftrightarrow Ce^{4+} + e^-$	-1.70
$2Cl^- \leftrightarrow Cl_2(aq) + 2e^-$	-1.359
$Cl_2 + 2H_2O \leftrightarrow 2HClO + 2H^+ + 2e^-$	-1.63
$HClO + H_2O \leftrightarrow HClO_2 + 2H^+ + 2e^-$	-1.64
$HClO_2 \leftrightarrow ClO_2 + H^+ + e^-$	-1.27
$2Cr^{3+} + 7H_2O \leftrightarrow Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^-$	-1.33
$Cr(OH)_3 + 5OH^- \leftrightarrow CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e^-$	0.13
$Cu \leftrightarrow Cu^{2+} + 2e^-$	-0.337
$Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+} + e^-$	-0.771
$Fe(OH)_3 + OH^- \leftrightarrow Fe(OH)_4^- + e^-$	0.56
$2I^- \leftrightarrow I_2 + 2e^-$	-0.536
$Mg \leftrightarrow Mg^{2+} + 2e^-$	2.37
$Mn^{2+} + 2H_2O \leftrightarrow MnO_2 + 4H^+ + 2e^-$	-1.22
$Mn^{2+} + 4H_2O \leftrightarrow MnO_4^- + 8H^+ + 5e^-$	-1.51
$MnO_2 + 2H_2O \leftrightarrow MnO_4^{2-} + 4H^+ + 3e^-$	-1.69
$MnO_4^{2-} \leftrightarrow MnO_4^- + e^-$	-0.6
$2NH_4^+ \leftrightarrow N_2 + 8H^+ + 6e^-$	-1.27
$N_2H_4^+ + 2H_2O \leftrightarrow 2NH_4OH + H^+ + 2e^-$	-1.42
$2NH_4OH \leftrightarrow N_2 + 2H_2O + 4H^+ + 2e^-$	1.87
$HNO_2 + H_2O \leftrightarrow NO_2^- + 3H^+ + 2e^-$	-0.94
$2H_2O \leftrightarrow H_2O_2 + 2H^+ + 2e^-$	-1.77
$2H_2O \leftrightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$	-1.229
$4OH^- \leftrightarrow O_2 + 2H_2O + 4e^-$	-0.401
$O_2 + H_2O \leftrightarrow O_3 + 2H^+ + 2e^-$	-2.07
$H_2S \leftrightarrow S + 2H^+ + 2e^-$	-0.14
$2S + 3H_2O \leftrightarrow S_2O_3^{2-} + 6H^+ + 4e^-$	-0.50
$S_2O_3^{2-} + 3H_2O \leftrightarrow 2H_2SO_3 + 2H^+ + 4e^-$	-0.40
$H_2SO_3 + H_2O \leftrightarrow SO_3^{2-} + 4H^+ + 2e^-$	-0.17
$SO_3^{2-} + 2(OH)^- \leftrightarrow SO_4^{2-} + H_2O + 2e^-$	0.93
$2S_2O_3^{2-} \leftrightarrow S_4O_6^{2-} + 2e^-$	-0.09

Her iki reaksiyonun da aynı oksidasyon sürecine karşılık geldiği, ancak koşullar farklı tanımlandığından standart elektrot potansiyellerinin farklı olduğu görülmektedir.

Örnek 2.

Havalandırmanın, doğal sularda Fe^{+2} 'nin Fe^{+3} 'a oksidasyonu ve sonunda hidroksit çökmesi olarak uzaklaştırılmasında etkili olduğu bilinmektedir. Karşılık gelen elektrot reaksiyonları aşağıdaki gibi temsil edilebilir:



Genel reaksiyon için standart potansiyelin negatif değeri, demir oksidasyon reaksiyonunun termodinamik olarak uygun olmadığını mı gösterir?

Çözüm:

Reaksiyonun termodinamik fizibilitesi, genellikle birim aktivitede olmayan, reaktan konsantrasyonlarının hakim koşulları altındaki reaksiyonun potansiyeline bağlıdır. Bu nedenle gerçek reaksiyon potansiyeli Nernst denkleminde göre hesaplanmalıdır,

$E = E^0 - (0.06/n) \log\{[\text{oksidasyon}]/[\text{redüksiyon}]\} =$
 $E^0 - (0.06/4) \log\{[\text{Fe}^{+3}]^4 + [\text{OH}^-]^4/[\text{Fe}^{+2}]^4\} =$
 $-0.37 - (0.06/4) \times 4 \log\{[\text{Fe}^{+3}] + [\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{+2}]\} =$
 $-0.37 - 0.06 \log\{[\text{Fe}^{+3}] + [\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{+2}]\}$ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ için çözünürlük çarpımı 1×10^{-36} olduğundan,

$$[\text{Fe}^{+3}][\text{OH}^-]^3 = 1 \times 10^{-36}$$

$[\text{Fe}^{+3}]$ ve $[\text{OH}^-]$ birlik aktivitesinde bir arada bulunamaz. Nötr bir pH varsayılırsa,

$[\text{OH}^-] = [\text{H}^+] = 10^{-7}$ ve $[\text{Fe}^{+3}] = [\text{Fe}^{+2}]$ reaksiyon potansiyeli daha sonra şu şekilde verilir:

$$E^0 = -0.37 - 0.06 \log 10^{-7} = 0.05$$

Yukarıda varsayılan koşullar altında, Fe^{+2} 'nin Fe^{+3} 'ya oksidasyonu termodinamik olarak uygundur. OH^- konsantrasyonu artıkça $\text{Fe}(\text{OH})_3$ çözünürlük sınırlamalarına uygun olarak Fe^{+3} konsantrasyonu azalacaktır. pH 7'de bile Fe^{+3} yalnızca 10^{-15} M'ye eşit olabilir veya 10^{-10} mg/L'den az olabilir. Reaksiyon potansiyelini hesaplamaya yönelik alternatif bir yaklaşım, hem Fe^{+3} hem de Fe^{+2} iyonlarının ilgili hidroksit çöktürmeleriyle dengede olmasına izin vermektir.

$$[\text{Fe}^{+3}][\text{OH}^-]^3 = 1 \times 10^{-36} \rightarrow [\text{Fe}^{+2}][\text{OH}^-]^2 = 1.64 \times 10^{-14}$$

İki çözünürlük ürününün oranının alınması;

$$[\text{Fe}^{+3}][\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{+2}] = 1 \times 10^{-36} / 1.64 \times 10^{-14}$$

Yukarıdaki ilişkinin Nernst denkleminde değiştirilmesi;

$$E^0 = -0.37 - 0.06 \log\{[\text{Fe}^{+3}] \times [\text{OH}^-]^2 / [\text{OH}^-]^2\}$$

$$E^0 = -0.37 - 0.06 \log\{1 \times 10^{-36} / 1.64 \times 10^{-14}\} = -0.37 + 1.32 = 0.95$$

Bu nedenle oksidasyon reaksiyonu oldukça uygundur. Ancak yukarıda belirtilen koşul makuldür, ancak Fe^{+2} konsantrasyonunun makul olmayan derecede yüksek olmasına gerek kalmaması için yalnızca güçlü alkali koşullar altındadır.

Örnek 3.

Atık biyokatıların işlenmesinde ıslak hava oksidasyonu uygulaması durumunda, enerji tüketiminin ana kaynağı, istenen oksidasyon proseslerini desteklemek için basınçlı havanın sağlanması gerekmektedir. Arıtma işlemi sırasında oksidasyon reaksiyonlarıyla ilişkili doğal bir kimyasal enerji açığa çıkar. Tamamen termodinamik bir analize dayanarak, ıslak oksidasyonla ilişkili net bir enerji üretimi veya tüketimi olacak mı?

Çözüm:

Tablo 2'te özetlendiği gibi, organik atık malzemelerin oksidasyonundan elde edilen enerji, tüketilen havanın kalorifik eşdeğeri cinsinden ifade edilebilir.

Tablo 2. Islak oksidasyonda hava tüketiminin enerji eşdeğeri

Yakıt	Spesifik kalorifik hava-yakıt eşdeğeri (kwsa/kg)	Stokiyometrik hava- yakıt eşdeğeri (kwsa/kg)	Hava kalorifik eşdeğeri (kwsa/kg)
Spesifik Kimyasallar			
Hidrojen	39.4	34.3	1.15
Etilen	13.8	14.8	0.94
Karbon	9.10	11.5	0.79
Asetik asit	4.10	4.60	0.89
Oksalik asit	0.78	0.77	1.01
Pridin	9.60	10.9	0.88
Kazein	6.80	7.60	0.90
Laktoz	4.60	4.90	0.94
Petrol yakıt	12.5	14.0	0.90
Kompozit atık			
Sülfat hamur	5.10	5.70	0.90
Yarı kimyasal hamur	3.80	4.10	0.93
Birincil atıksu çamur	5.00	5.80	0.86
İkincil atıksu çamur	4.20	5.10	0.82

Normalde yüksek sıcaklıkta ıslak oksidasyon sistemlerinde artılan atık türlerinin çoğunluğu için, tüketilen her kilogram hava için ortalama 0,9 kwsa enerji eşdeğeri açığa çıkar. Tasarlanan ıslak oksidasyon sisteminin reaktör basıncında 1 kg havayı iletmek için gereken iş, havanın atmosferik basınçtan istenen proses basıncına adyabatik sıkıştırıldığı varsayılarak hesaplanabilir. Kuru havanın basınç-hacim ilişkisine ilişkin geçerli durum denklemi şu şekilde alınabilir:

$$PV' = K (r = 1.4)$$

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} PdV$$

Durum denklemindeki P değerini değiştirerek ve entegre ederek adyabatik sıkıştırma için gereken iş şu şekilde elde edilir:

$$W = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{r - 1}$$

Ortam koşullarında bir kilogram havanın, 101.200 N/m² atmosfer basıncında 0,8 m³ hacme sahip olduğu varsayılabilir. Islak oksidasyon reaktörü basıncının 2.000 psi (1,38 x 10⁷ N/m²) olduğunu varsayarsak, 1 kg havanın adyabatik olarak 0,024 m³'lük bir hacme kadar sıkıştırılması beklenir. 1 kg havanın sıkıştırılması için harcanan enerji şu şekilde hesaplanır:

$$W = (1.38 \times 10^7)(0.024) - (101,200)(0.8)/1.4 - 1 = 331,200 - 80,960/0.4$$

$$W = 625,600 \text{ Nm veya J} = 625,600/3.6 \times 10^6 \text{ kWs} = 0.17 \text{ kWs}$$

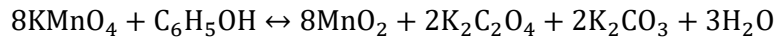
Bu 0,17 kWsa'lık gerekli enerji, oksidasyon sürecinden elde edilen kimyasal enerjinin yalnızca %19'udur ($0,17/0,9 \times 100$). Bununla birlikte, yukarıdaki hesaplamanın kesinlikle ilgili kimyasal ve fiziksel süreçlerle ilişkili teorik enerji ve iş ilişkilerine dayandığı anlaşılmalıdır. Enerji geri kazanımı, aktarımı ve dönüşüm kayıpları kaçınılmazdır ve genellikle ıslak oksidasyondan enerji geri kazanımını yalnızca marjinal olarak karlı hale getirir.

Örnek 4.

Karmaşık ve refrakter organik atık malzemeler kimyasal oksidasyonla etkili bir şekilde arıtılır. Ancak kirletici türlerin karbondioksit ve su gibi nihai oksidasyon ürünlerine dönüştürülmesi çoğu zaman mümkün olmadığı gibi gerekli de değildir. Örneğin kirletici madde olarak fenol ve oksidasyon maddesi olarak potasyum permanganatı ele alalım. Olası oksidasyon seyrini gösterin ve 100 mg/L fenol içeriğine sahip 10.000 gpd endüstriyel atık kaynağı için gereken permanganat reaktifinin gerekli dozunu hesaplayın.

Çözüm:

Fenolün oksidasyonunun aşamalı bir mekanizma ile gerçekleştiği bilinmektedir. Katekol, o-kinon, mukonik asit, maleik asit ve fumarik asit gibi ara ürünler sıklıkla tespit edilir. Bununla birlikte, en yaygın olarak kullanılan oksidasyon koşulları altında, oksalik asidin ana nihai ürün olması beklenebilir. Permanganat oksidasyonunun stokiyometrisi bu nedenle aşağıdaki gibi temsil edilebilir:



Oksitlenen fenolün her bir molü için iki mol oksalik asit ve karbon dioksitin üretildiği varsayılmaktadır. Nötr veya alkali koşullar altında yukarıdaki ürünler, oksalat ve karbonatın potasyum tuzları halinde çözelti halinde kalacaktır. Denklem, fenol molekülünün altı karbonlu atomları için oksidasyon durumlarının $-2/3$ olduğu ve oksalik asit ve karbonatın karbon atomları için oksidasyon durumlarının sırasıyla +III ve +IV olduğu dikkate alınarak dengelenir. Böylece oksitlenen her fenol molekülü için 24 elektron kaybı söz konusudur. Permanganatın mangan dioksit dönüşümünde mangan atomlarının her biri için üç elektron kazancı vardır. Reaksiyon stokiyometrisine göre, 1 mol fenolün uzaklaştırılması için 8 mol potasyum permanganat gerekli olacaktır. Potasyum permanganatın molekül ağırlığı 158 ve fenolün molekül ağırlığı 94'tür. Bu nedenle 1 g fenolün oksidasyonu için $8 \times 158/94 = 13,5$ g permanganat reaktifine ihtiyaç duyulacaktır. Bu nedenle gerekli doz:

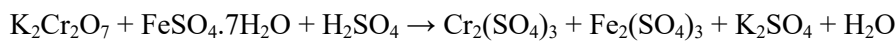
$$10,000 \text{ gpd} \times 8.34 \text{ lb/gal} \times 100 \times 13.5 \times 10^{-6} = 113 \text{ lb/gün}$$

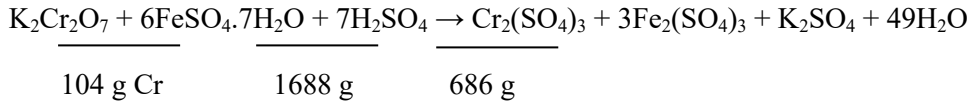
Hesaplanan doz gereksiniminin büyük ölçüde varsayılan stokiyometriye bağlı olduğu kabul edilmelidir. Uygulamada, optimum reaktif dozajını belirlemek için toplu testler yapılması tavsiye edilir.

Örnek 5.

15 m³/gün debili bir endüstriyel atıksuyun Cr⁺⁶ konsantrasyonu 5 mg/l'dir. Atıksudaki Cr⁺⁶ konsantrasyonunu 0,2 mg/l'ye indirmek için gerekli olan FeSO₄·7H₂O ve H₂SO₄ miktarlarını kg/gün olarak hesaplayınız. K:39; Cr:52; O:16; Fe:56; S:32; H:1 g/mol.

Denkleştirilmemiş redox reaksiyonu aşağıdaki gibidir.



Çözüm:

$$\text{Günlük çöktürülecek Cr miktarı} = (5 - 0,2) \frac{\text{g}}{\text{m}^3} \cdot 15 \frac{\text{m}^3}{\text{gün}} = 72 \text{ g/gün}$$

104 g Cr için 1688 g FeSO₄·7H₂O

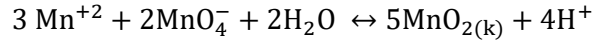
72 g için → 1155 kg/gün FeSO₄·7H₂O

104 g Cr için → 668 g H₂SO₄

72 gr Cr için → 462,5 g H₂SO₄ = 0,462 kg/gün

Örnek 6.

Suda bulunan Mn⁺² 'nin permanganat ile oksidasyonu;



Reaksiyonuna göre olmaktadır. Stokiyometrik miktar kullanıldığında t = 15°C'de 2 mg/L Mn⁺² içeren sudaki manganın oksidasyon süresinin pH'a göre değişimi aşağıdaki gibidir.

pH	4	4,5	5	6	7	8
Süre (dk)	30	15	10	5	3	1

Oksidasyon reaksiyonu devam ederken çöken mangan oksit üzerinde Mn⁺² adsorpsiyonu da olmaktadır. 15°C'de 1 mol MnO₂ üzerinde adsorblanan Mn⁺² 'nin mol sayısının pH'ya göre değişimi aşağıdaki gibidir;

pH	5	6	7	8
Mn ⁺² mol	0,18	0,21	0,30	0,75

Buna verilere göre 2 mg/L Mn⁺² içeren 100 m³/gün'lük suyun permanganat ile oksidasyonundan;

Reaksiyonu hangi pH aralığında gerçekleştirmek gerekir? Seçtiğiniz pH değeri (pH=8 kabul edilir) için KMnO₄ dozajını belirleyiniz.

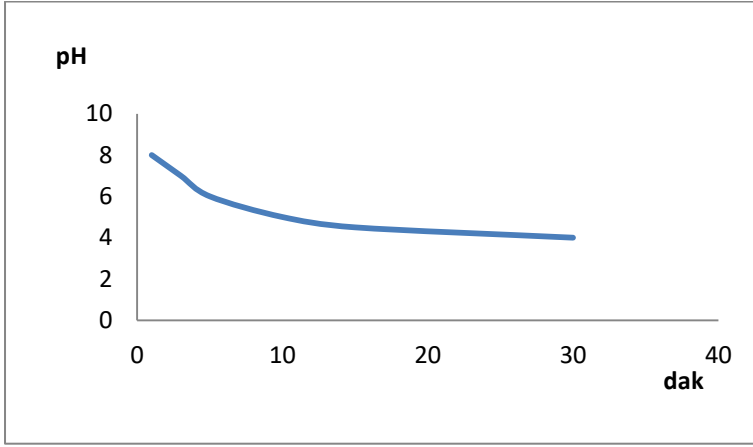
Çözüm:

Reaksiyonun kısa sürede meydana gelmesi için pH 7-8 arasındadır. Nedeni absorplanan MnO₂ miktarı

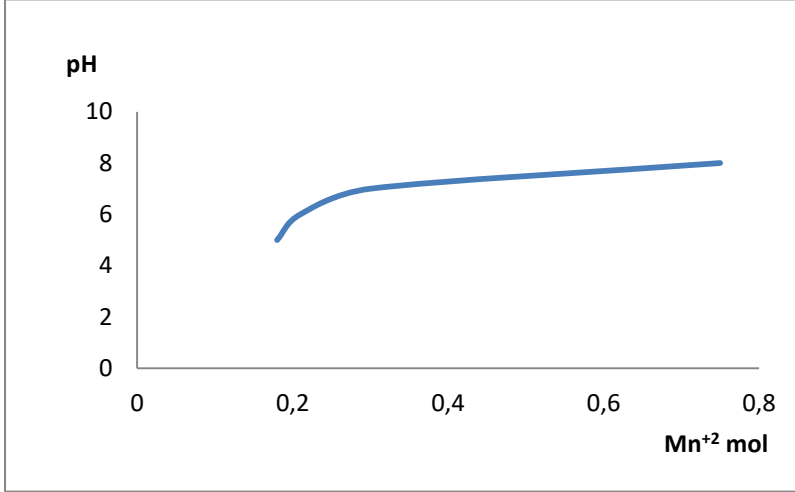
$$\text{fazla olduğu için bu aralığı seçeriz. } 2 \text{ mg Mn}^{+2}/\text{L} = \frac{2 \times \frac{10^{-3} \text{ g}}{\text{L}}}{55 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 3,6 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

Gerekli KMnO₄ dozajı, Mn⁺² 'nin pH 8'de dozajının 0,75'i kadardır.

$$\frac{3}{4} \times 3,6 \times 10^{-5} \text{ mol/L} = 2,7 \times 10^{-5} \text{ mol MnO}_4/\text{L}$$



Şekil 1. Zamana karşı pH değişimleri



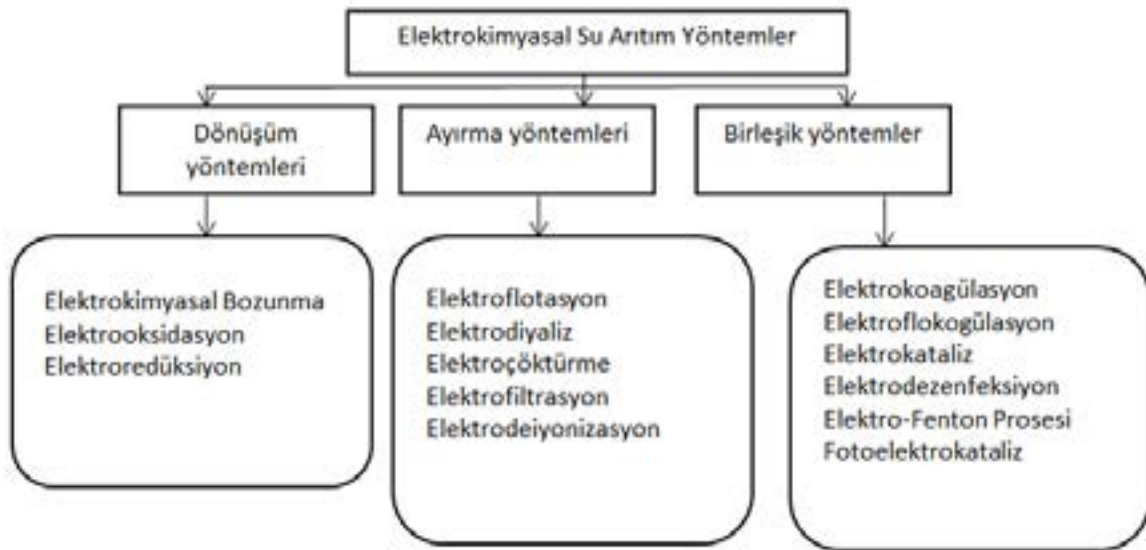
Şekil 2. Mn^{+2} ile pH değişimleri

Referanslar

1. Ardali, Y. (2020). *Kimyasal oksidasyon*. <https://avys.omu.edu.tr>
2. Alazaiza, M. Y. D., Albahnasawi, A., Copt, N. K., Ali, G. A. M., Bashir, M. J. K., Abu Amr, S. S., Abushammala, M. F. M., Nassani, D. E., & Al Maskari, T. (2022). An overview of chemical oxidation-based remediation technologies for non-aqueous phase liquids removal from soil. *Global Nest*, 24(1), 74–86. <https://doi.org/10.30955/gnj.003909>
3. Ameta, S. C., & Ameta, R. (2019). *Advanced oxidation processes for wastewater treatment*. Academic Press.
4. Booton, A., Mayer, B. K., & Zitomer, D. H. (2024). Chemical oxidation as an alternative for municipal wastewater secondary treatment: A review. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 23, 43–65.
5. Eckenfelder, W. W. J. (2000). *Industrial water pollution control* (3rd ed.). McGraw-Hill.
6. Hammer, M. J., & Hammer, M. J. (Eds.). (1996). *Water and wastewater technology* (3rd ed.). Prentice-Hall, Inc.
7. Hussain, A., & Bhattacharya, A. (2019). *Advanced design of wastewater treatment plants: Emerging research and opportunities*. IGI Global.
8. Jafarinejad, S. (2017). Treatment of oily wastewater. In *Petroleum waste treatment and pollution control* (pp. 185–267). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809243-9.00006-7>
9. JMM Consulting Engineers. (1985). *Water treatment principles and design*. Wiley-Interscience.
10. Krofta, M., & Wang, L. K. (1986). *Tertiary wastewater treatment* (Technical Report No. PB88-168133/AS). US Department of Commerce, National Technical Information Service.
11. Wang, L. K., Hung, Y.-T., & Shamas, N. K. (Eds.). (2005). *Physicochemical treatment processes* (Vol. 3). Humana Press.
12. Metcalf, & Eddy. (1991). *Wastewater engineering—Treatment, disposal and reuse*. McGraw-Hill.
13. Metcalf & Eddy Inc. (2002). *Wastewater engineering: Treatment, disposal, reuse* (4th ed.). McGraw-Hill.
14. Reynolds, T. D. (1982). *Unit operations and processes in environmental engineering*. Brooks/Cole Engineering Division.
15. Reynolds, T., & Richards, P. A. (1982). *Unit operations and processes in environmental engineering* (2nd ed.). PWS Publishing Company.
16. Tahir, M. S., Sagir, M., & Tahir, M. B. (2023). *Advances in water and wastewater treatment technology*. Springer.
17. Tünay, O., Kabdaşlı, I., Arslan-Alaton, İ., & Ölmez-Hancı, T. (2010). *Chemical oxidation applications for industrial wastewaters*. IWA Publishing.
18. Wang, L. K., Hung, Y. T., & Shamas, N. S. (Eds.). (2005). *Physicochemical treatment processes*. Humana Press.
19. Wang, L. K., Shamas, N. S., & Hung, Y. T. (Eds.). (2005). *Advanced physicochemical treatment processes*. Humana Press.

17. ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLER

Son yirmi yılda teknolojik gelişmeler kimyasal madde sentezinin her geçen gün artmasına neden olmuştur. Bu kimyasal maddeler ile üretim aşamaları ve sonuçta atık/atıksu içerisinde çok farklı kirleticinin bulunması kaçınılmaz olmaktadır (2). Tehlikeli kirleticilerin konvansiyonel arıtım prosesler ile arıtmanın mümkün olmaması farklı arıtım alternatiflerini araştırmaya yol açmıştır. Çevre kirliliğini önlemek veya en aza indirmek için gazlardan, sıvılardan veya topraktan kirleticileri uzaklaştırmak için elektrokimyasal tekniklerin kullanılmasına dayanan özel bir çevre elektrokimyası araştırma alanı geliştirilmiştir. Elektrokimyasal teknolojiler, organik kirleticiler içeren atık suların arıtımı için umut vadeden bir alternatiftir. Bu süreçlerin başlıca avantajları arasında çevresel uyumluluk, çok yönlülük, enerji verimliliği, güvenlik, seçicilik, otomasyona uygunluk ve maliyet etkinliği yer alır. Elektrokimyasal su arıtımı, fiziksel-kimyasal su arıtım yöntemleriyle ilişkilidir. Elektrokimyasal arıtım, elektrokimyasal reaktörlerde meydana gelen çok aşamalı ve karmaşık fiziksel ve kimyasal olaylarla karakterize edilir. Bireysel reaksiyon adımlarının mekanizması ve meydana gelme hızı, optimum reaktör tasarımı ve işletim koşullarını belirlemek için tanımlanması gereken birçok faktöre bağlıdır. Fiziksel-kimyasal özelliklere dayanarak, atık su arıtım uygulamaları için elektrokimyasal yöntemler üç ana kategoriye ayrılabilir. Bunlar dönüştürme yöntemleri, ayırma yöntemleri ve birleşik yöntemlerdir (Şekil 1).



Şekil 1. Elektrokimyasal Su Arıtım Yöntemleri (1).

17.1. Elektrokoagülasyon (EK)

EK prosesinin genel mekanizmasında koagülasyon, adsorpsiyon, absorpsiyon, çöktürme ve flotasyon prosesleri birlikte gerçekleşebilir. Genellikle elektrokoagülasyon sonucunda seri olarak üç süreç oluşmaktadır (4).

1. Elektrot yüzeylerindeki elektrolitik reaksiyonlar
2. Sıvı fazda pıhtılaşma (koagülasyonun) oluşumu
3. Koagülant üzerindeki çözünabilir ve ya kolloidal kirleticilerin adsorbe edilmesi, çökeltme yoluyla veya yüzdürme yoluyla uzaklaştırma.

Elektrot malzemesi olarak temini kolay ve ucuz olan alüminyum (Al^{+3}) ve demir (Fe^{+3} veya Fe^{+2}) en çok tercih edilen malzemelerdir. Metal tabaka çiftlerin biri anot ve diğeri katot olarak bilinir. EK işleminde kullanılan elektrotlar monopolar veya bipolar olarak düzenlenebilir. EK’de, pıhtılaşma ve çökeltme mekanizmaları sisteme kimyasal madde ilavesi ile değil, elektrokimyasal reaktördeki elektrotlar aracılığı ile gerçekleştirilmektedir. Farklı elektrotların kullanılması atıksuda pH, yoğunluk, KOI, amonyak, renk, askıda katı madde gibi kirleticilerin giderim mekanizmasına farklı etkiler oluşturur. EK, kolloidlerin, süspansiyonların ve emülsiyonların elektriksel yüklerden etkilenmesi prensibine dayanır. EK prosesinde genellikle ard arda üç aşamanın olduğu kabul edilmektedir (3);

1. Elektrolitik oksidasyonda çözünen elektrot ile koagülen türlerin oluşumu,
2. Kirleticilerin destabilizasyonu, partikül süspansiyonu ve emülsiyonların kırılması, ve
3. Destablize edilmiş fazlarda flokların toplanmasıdır.

EK temel işlemi, Şekil 1’de gösterildiği gibi bir katot ve bir anottan oluşan elektrolitik bir hücre içerir ve bu elektrotlar harici bir güç kaynağına bağlanır ve elektrolitik çözeltide daldırılır. Akım elektrolitik hücreden geçirildiğinde, anottaki oksidasyon gerçekleşir ve metal, üç veya iki değerlikli metal iyonlarına ayrılır, eşit miktarda elektron salınır. Faraday’ın yasası, uygulanan akım yoğunluğuna bağlı olarak üretilen metal iyonlarının miktarını belirler.

$$m = \frac{I \cdot T \cdot M_A}{Z \cdot F} \quad (1)$$

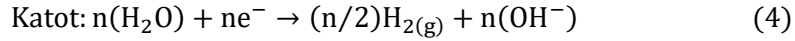
Burada; m: anottan çözünen madde miktarı; I: akım; T: işlem süresi; M_A : malzemenin moleküler ağırlığı; F: Faraday sabiti (96,485 C/mol) ve Z: reaksiyona giren elektron sayısıdır

Bir elektrot için bir EK hücresinde meydana gelen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir. Elektrokimyasal proseste anotta yükseltgenme, kattotta ise indirgenme olur. EK’nun mekanizması, ortamın kimyasal özelliğine ve iletkenliğine bağlıdır. Pozitif yüklü iyonlar, çözeltide negatif yüklü hidroksitler ile çekilir ve karşı iyonlar koagülasyona neden olduğu için dağılmış parçacıklara karşı daha güçlü bir çekim yapan iyonik hidroksitler üretilir (9).

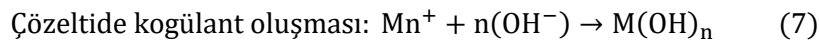
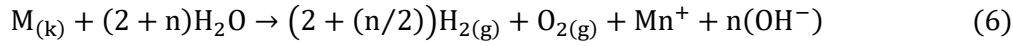
Anodik Reaksiyon: Metal Çözünmesi:



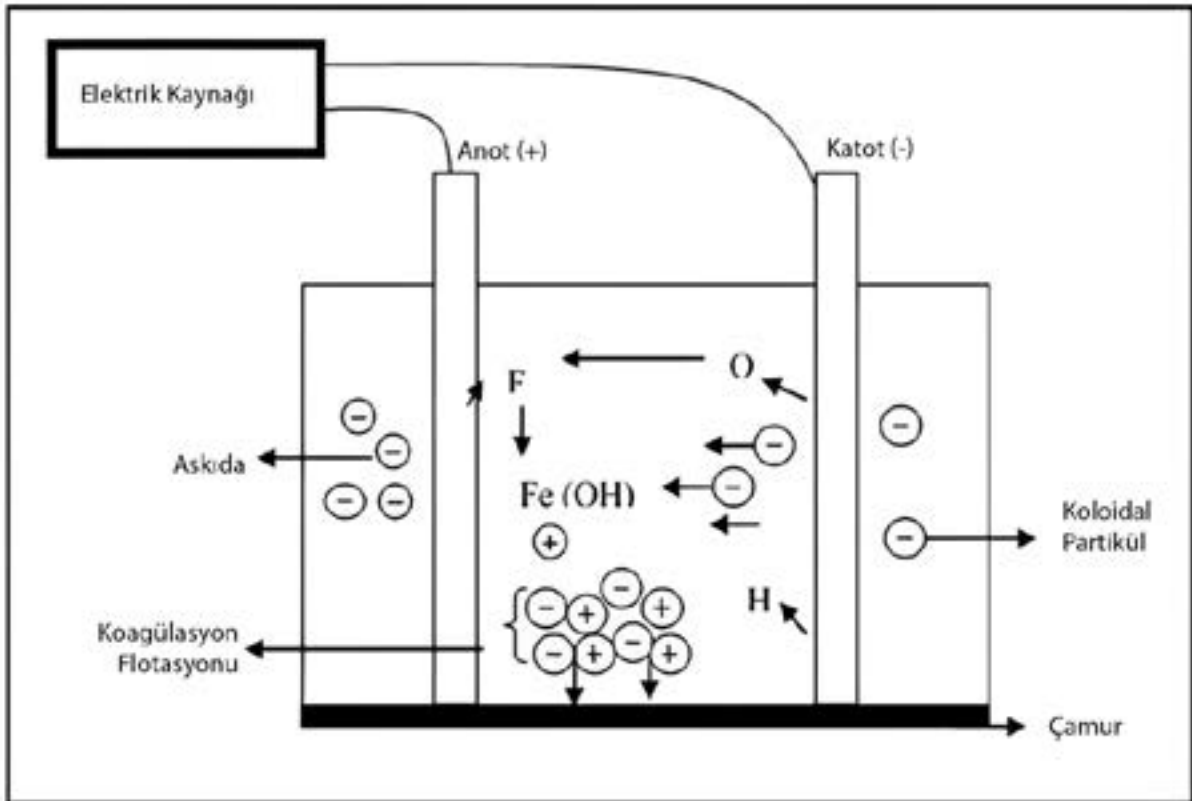
Katodik Reaksiyon: hidrojen gazı ve hidroksit iyonunun oluşması:



Toplam Reaksiyon:

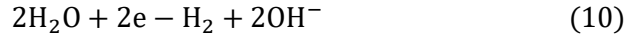


EK’de anot olarak çözünen demir veya alüminyum elektrotlar kullanılması halinde bu elektrotlar çözünerek çözelteye Al^{+3} ve Fe^{+2} , Fe^{+3} iyonları verirler, bu iyonlar sudaki hidroksil iyonları ile reaksiyona girerek çok az çözünen $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ve $\text{Fe}(\text{OH})_3$ gibi metal hidroksitleri oluştururlar (5).



Şekil 2. Elektro-Koagülasyon Temel İşleminin Prensibi (6, 9).

EK, bir çift metal levha (elektrot) kullanan ve iki anot ve katot çifti tarafından düzenlenen atık su arıtımı için bir elektroliz işlemidir. Pozitif yüklüler, bu çözeltideki negatif yüklü hidroksitlerle çekilir ve karşı iyonlar koagülasyona neden olurken dağılmış partiküllere doğru daha güçlü bir çekim yapan iyonik hidroksitler üretir.



Koagülasyon ve flokülasyon uygulamalarına kıyasla EK, elektriksel alanın varlığından dolayı en küçük kolloid tanecikleri uzaklaştırabilme avantajına sahiptir (8). Ayrıca oluşan çamur, temel olarak metal oksitleri veya hidroksitleri içermesiyle kolay çökebilir ve susuzlaştırılabilir. EK temel işleminin etkinliğini etkileyen faktörler arasında elektrot tipi, elektrotlar arasındaki boşluk, elektrot sayısı, elektrolit büyüklüğü ve çalışma süresi gibi çeşitli faktörler vardır. EK işlemi sırasında, katot oksitlenir (elektronları kaybeder) ve suyun içindeki flokların kolay şekilde çökeltilmesiyle birlikte arıtılma işlemi tamamlanır.

Elektrokoagülasyonun avantajları (2, 9, 10, 11):

1. EK basit ekipman gerektirir ve çalışma sırasında karşılaşılan sorunların üstesinden gelmek için yeterli işletme koşulları ile çalıştırılması kolaydır.
2. EK tarafından arıtılan atık su, berrak, renksiz ve kokusuz sudur.
3. EK tarafından oluşturulan çamur, esas olarak metalik oksitler/hidroksitler olduğu için sudan arındırılması kolay olma eğilimindedir.
4. EK tarafından oluşturulan floklar kimyasal floklara benzemektedir, ancak EK'den oluşan flock daha büyüktür, daha az bağlı su içerir, asite dayanıklı ve daha stabildir. Bu nedenle filtrasyon ile daha hızlı ayrılabilir.
5. EK, kimyasal işlemlerle karşılaştırıldığında daha az toplam çözünmüş katı madde (TÇK) içeriğine sahip atık su üretir. Bu durum ise eğer su tekrar kullanılacaksa düşük TÇK seviyesi düşük olduğu için su geri kazanım maliyetine katkıda bulunacaktır.
6. EK prosesi, en küçük kolloidal partiküllerin bile giderilmesinde büyük avantaja sahiptir. Uygulanan elektrik alan, bunları daha hızlı harekete geçirir ve böylece koagülasyonu kolaylaştırır.
7. EK süreci kimyasal maddelerin kullanılmasını önler ve bu nedenle fazla kimyasalların nötralize edilmesi ile atık suların kimyasal pıhtılaşması kullanıldığında olduğu gibi yüksek konsantrasyonda ilave edilen kimyasal maddelerin neden olduğu sekonder kirlenme olasılığı yoktur.
8. Elektroliz sırasında üretilen gaz kabarcıkları, kirlenici maddenin daha kolay konsantre edilebildiği, toplanabildiği ve çözeltinin üst yüzüne çıkarılabileceği özelliklerindedir.

9. EK hücresindeki elektrolitik prosesler, hareketli parça olmadan elektriksel olarak kontrol edilir, böylece daha az kontrol gerektirir.

10. EK prosesi, elektriğin mümkün olmadığı kırsal alanlarda uygun bir şekilde kullanılabilir, üniteye bağlı bir güneş paneli, işlemi gerçekleştirmek için yeterli olabileceğinden elektriğin mümkün olmadığı yerlerde kullanılabilir.

EK'nin dezavantajları;

1. Kullanılan elektrotlar oksidasyon sonucunda atık suda çözülür ve düzenli olarak değiştirilmeleri gerekir.
2. Elektrik kullanımı birçok yerde pahalı olabilir.
3. EC ünitesinin verim kaybına yol açan katot üzerinde geçirimsiz bir oksit film oluşturulabilir.
4. Atıksu süspansiyonunun iletkenliği yüksek olması gereklidir.
5. Jelatimsi hidroksit bazı durumlarda çözündürme eğilimi gösterebilir.

Elektrokoagülasyon, atıksu arıtma işlemlerinde genellikle çözünmüş veya kolloidal kirleticilerin giderilmesi için kullanılır. Bu yöntem, elektrik akımının suya uygulanmasıyla, metal iyonlarının ve koagülantların (genellikle alüminyum veya demir elektrotlar kullanılarak) suyun kirleticileriyle reaksiyona girip floklar oluşturmasını sağlar. Bu floklar daha sonra suyun yüzeyine çıkar ve fiziksel olarak ayrılır.

Elektrokoagülasyonun atıksuda arıtılmasında en yaygın olarak hedeflenen kirleticiler şunlardır (12):

1. Ağır Metaller: Bakır, kurşun, çinko, cıva, krom, nikel gibi ağır metaller, elektrokoagülasyon ile etkin bir şekilde giderilebilir.
2. Yağlar ve Deterjanlar: Özellikle endüstriyel atıksularda bulunan yağ ve deterjanlar, elektrokoagülasyon ile uzaklaştırılabilir.
3. Organik Maddeler: Çözünmüş organik maddeler, özellikle proteinler, yağlar, fenoller gibi kirleticiler, elektrokoagülasyonla arıtılabilir.
4. Süspansiyon ve Kolloid Maddeler: Elektrokoagülasyon, kolloidal maddelerin aglomerasyonunu sağlayarak, suyun içindeki askıda katı maddeleri giderir.
5. Fosfor ve Azot Bileşenleri: Elektrokoagülasyon bazı durumlarda fosfor ve azot bileşiklerini de kısmen arıtabilecek etkiye sahiptir.

Bu süreç, özellikle kimyasal arıtma yöntemlerinin zayıf olduğu veya yüksek maliyetli olduğu durumlarda faydalıdır.

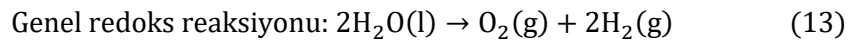
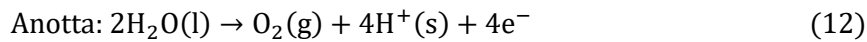
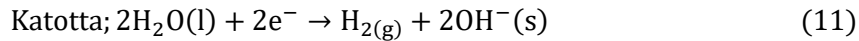
17.2. Elektroflotasyon (EF)

Flotasyon (yüzdürme) bir sıvı fazdan katı ve sıvı partikülleri ayırmak için kullanılan bir işlemdir (2, 13). Flotasyon prosesinde ayırma işlemi sıvıda oluşturulan gaz kabarcıkları ile gerçekleştirilmektedir. Ayrıca eklenen yüzey aktif maddeler ile sulu çözeltiden giderilmek ya da ayrılmak istenen maddeler gaz kabarcıkları vasıtasıyla sudan ayrılmaktadır. Bu gaz kabarcıklarına yapışan ve yüzdürme kuvveti

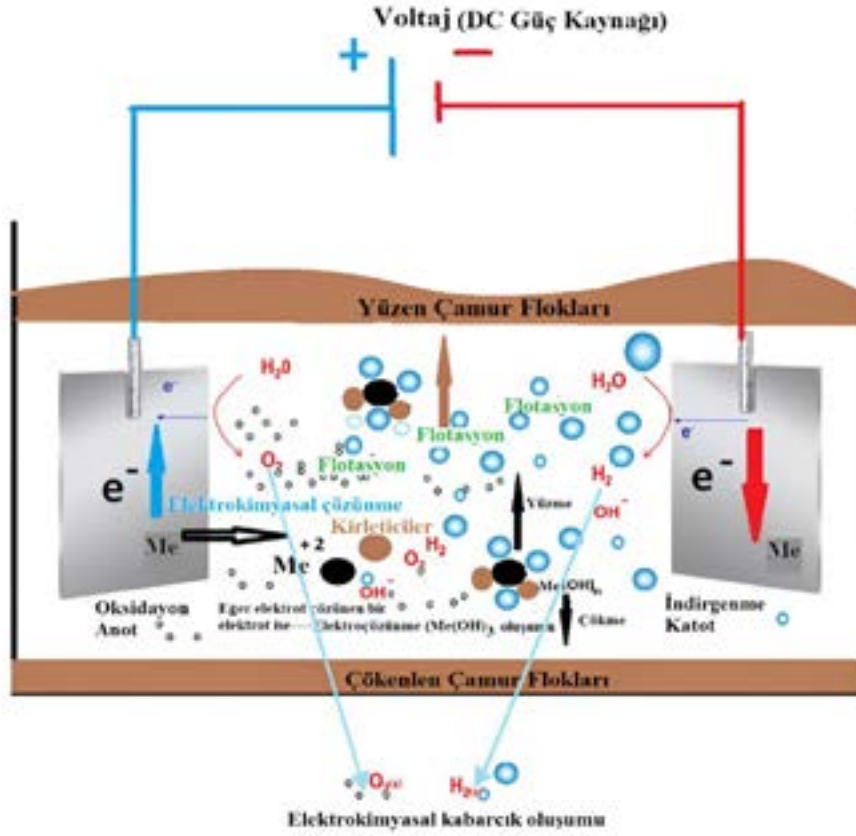
artan parçacıklar içindeki sıvıdan daha ağır olsalar da su yüzeyine çıkabilirler. Böylelikle sıvı fazdan kolaylıkla ayrılabilirler. Bu proseste sıvı içerisinde oluşturulan gaz kabarcıkları suyun elektrolizi ile oluşturulmaktadır. Elektroflotasyon (EF) temel işlemi; gaz, sıvı ve katı kirleticilerin bulundukları yerlerde uygulanabilmekte ve çeşitli türde endüstriyel proseslerden oluşan kirleticilerin arıtımında ve uzaklaştırılmasında alternatif bir temel işlem olarak kullanılmaktadır. Bu yöntemin sağladığı bazı avantajlar şu şekilde sıralanabilir; ana reaktif maddesinin elektron olması, elektrokimyasal işlemler neticesinde yeni ürünlerin oluşması ve/veya ortamdaki kirleticilerin giderilmesi veya zararsız hale dönüşmesini sağlayarak çevrenin dengesinin bozulmasını engellemektedir. Elektrokimyasal işlemler yüksek elektron verimi ile nitelendirildiğinden ve kimyasalların eklenmesi genellikle gerekli olmadığından, kimyasal olarak bu işlem yeşil kimya olarak sınıflandırılmıştır (16).

EF prosesi genel olarak yalnız başına değil de diğer elektrokimyasal prosesle birlikte kullanılmaktadır. Katot ve anot elektrotlarından açığa çıkan gaz kabarcıklarının (H_2 , O_2) kirleticileri adsorbe ederek yüzeye çıkarması ile kirleticinin ortamdan ayrılması esasına dayanan bir prosestir. Elektrokoagülasyon (EK) prosesi süresince gerçekleşen ve flotasyon (yüzdürme) metodu olarak anılmaktadır. Elektroflotasyon prosesinde flotasyon gereği olarak eklenmesi gereken gaz, elektroliz sonucu belli bir ölçüde suyun indirgenmesi ile gerçekleşmektedir. Ef yönteminin endüstriyel uygulamalarda çok fazla kullanım alanı olmamasına rağmen literatürde çok çeşitli atıksu ve suyun arıtımında, hatta maden zenginleştirmede uygulanan laboratuvar ölçekli çalışmalara rastlanmaktadır. Bu prosesin geliştirilmesi ve büyük ölçekli kullanımının uygun hale getirilmesi için konuyla ilgili daha çok araştırmaya ihtiyaç vardır. Bu kapsamda, çalışma dâhilinde, Ef yönteminin mekanizması, uygulandığı atıksu tip ve özellikleri ayrıntılı bir biçimde değerlendirilerek, prosesin avantaj ve dezavantajları irdelenip; ileride konu ile ilgili yapılacak çalışmalara yol göstermesi açısından önemli bir kaynak olacağı düşünülmektedir.

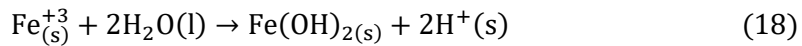
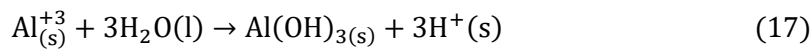
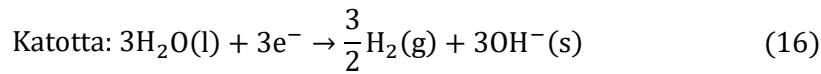
EF prosesi suyun elektroliz ile üretilen oksijen ve hidrojen gaz kabarcıklarının sudan ayrılması ile atıksudaki kirleticilerin ayrılmasını sağlayabilir. İnert elektrot malzemesi kullanılarak kirlenmemiş bir suyun elektrolizinde aşağıdaki reaksiyonlar gerçekleşebilir (14, 15);



Su ve atıksuda çözünmemiş halde bulunan maddelerin ortamdan uzaklaştırılması için; çökeltme, koagülasyon/flokülasyon (pıhtılaştırma/yumaklaştırma) gibi proseslerden biri flotasyondan önce uygulanmalıdır. Elektrot olarak çözünen bir metal kullanıldığında demir ve alüminyum gibi suda metal hidroksit flokları oluşabilir. Bu da kirleticilerin gideriminde oldukça yararlı olan $Me(OH)_3$ floklardır.



Şekil 3. Elektroflotasyon prosesinin mekanizması ve şematik gösterimi (14).



EF prosesinde hedef, kirletici küçük partiküllere sahip süspansiyonlar ve yağ emülsiyonlarıdır. EF işleminde, taneciklerin yükü ve kararlılığı, dengeyi etkileyen önemli bir faktör olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu amaçla EF uygulanmasında önce, emülsiyonlar ve benzeri kirleticilerin kararlı yapılarının bozulması ve sistemin kararlı halden uzaklaştırılması verim açısından son derece önemlidir. Kabarcık boyutunu etkileyen parametreler arasında ortamın pH değeri, akım yoğunluğu, sıcaklık, elektrot malzemesi ve elektrot bağlantı tipi gibi pek çok faktörün etkisi olmasına rağmen

bunlar arasında en etkili olanlar elektrot malzemesi ve ortamın pH'ıdır. Alkali şartlarda ve katottan küçük kabarcıklar, asidik çözeltilerde ise anottan gaz oluşumları gerçekleşmektedir. Kabarcık yoğunluğunun artması kabarcıkların çarpışma, toplanma ve uzaklaşma olasılığını artırır. Ayrıca küçük kabarcıklar, daha yüksek yüzey/hacim oranına sahip olmaları nedeniyle, kabarcık ve kirletici parçacıkları arasında daha büyük bir toplam yüzey etkileşimi meydana getirir. Faraday yasasına göre, elektrotlardan açığa çıkan gazın (H_2 ve O_2) veya metal iyonun (Al veya Fe gibi aktif metal) kütlesi C_m (g); uygulanan elektrik akımı I (A) ve elektroliz süresi t (s) ile doğru orantılıdır. Burada; M_w elektrotun molekül ağırlığı (g/mol); z transfer edilen elektron sayısı; F Faraday sabiti (96500 °C/mol) ve ϑ arıtılan su/atıksu miktarıdır (m^3).

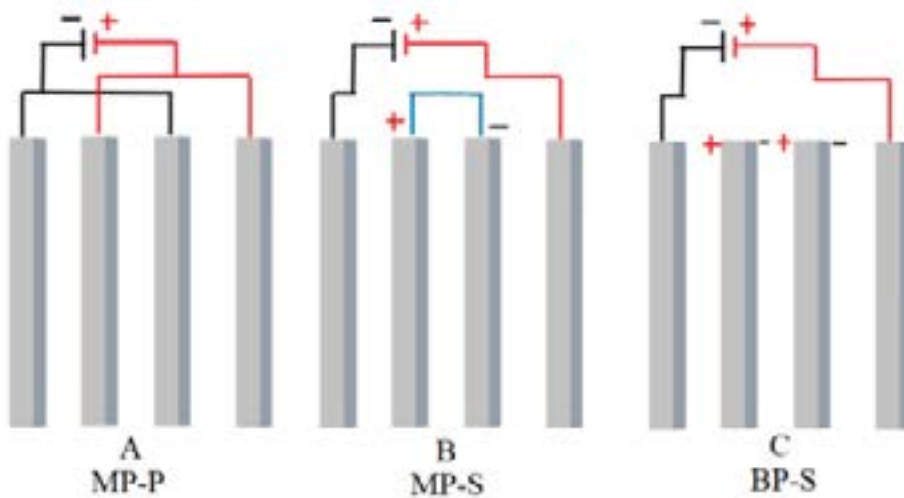
$$C_m = \frac{I \times t \times M_w}{z \times F \times \vartheta} \quad (19)$$

Sonuç olarak, uygulanan akım/akım yoğunluğu çözelti içerisinde gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonları kontrol eder. Elektrotların çözünme hızı, kabarcık oluşum miktarı ve büyüklüğü gibi parametreler akım yoğunluğuna bağlıdır. Bununla birlikte sürenin ve akım miktarının artması, enerji tüketimini orantılı olarak artırır. Çözeltinin elektriksel iletkenliği, EF prosesi üzerine etkisi olan diğer bir parametredir. Elektriksel iletkenlik, atık suyun iyonik gücü ile ilgilidir ve Ef işleminin enerji tüketimi üzerinde büyük bir etkiye sahiptir.

Elektrik enerjisi (C_{enerji}), aşağıdaki denklemde verildiği gibi uygulanan elektrik voltajına, akıma ve zamana bağlı olarak hesaplanmaktadır (Eşitlik. 8).

$$C_{enerji} = \frac{V \cdot I \cdot t_{ec}}{\vartheta} \quad (20)$$

Burada; V : uygulanan voltaj; t_e : işletme süresi (s); I : akım (A) ve ϑ : reaktördeki arıtılan su miktarıdır (m^3).



Şekil 4. Elektroflotasyon hücrelerinde elektrot bağlantı türleri: (A) Monopolar paralel (B) Monopolar Seri ve (C) Bipolar Seri (19).

Elektroflotasyon, atıksu arıtımında kullanılan bir başka elektrokinetik süreçtir ve genellikle çözünmüş ve askıda bulunan kirleticilerin arıtılmasında etkilidir. Bu yöntem, elektrotlardan elektrik akımı geçirilerek suyun içinde mikrobaloncukların oluşturulmasını sağlar. Bu baloncuklar, suyun içindeki kirleticilerle birleşerek, bu kirleticileri yüzeye çıkarıp sıyrarak arıtma sağlar.

Elektroflotasyon, yaygın olarak aşağıdaki atıksuların arıtımında kullanılmaktadır (15, 17):

1. Endüstriyel Atıksular: Petrol rafinerileri, tekstil fabrikaları ve gıda işleme tesisleri gibi yerlerden çıkan atıksularda bulunan yağlar, gresler, deterjanlar ve organik kimyasal maddeler elektroflotasyonla arıtılabilir. Otomotiv, makine sanayi gibi sektörlerde oluşan atıksularda ağır metaller (örneğin bakır, çinko, krom) ve metal iyonlarının giderilmesinde elektroflotasyon etkilidir.
2. Tarım ilaçları ve Gıda Atıksuları: Tarımda kullanılan kimyasal gübreler ve pestisitlerin atıksularda birikmesi durumunda elektroflotasyon yöntemi kullanılarak bu kirleticiler uzaklaştırılabilir. Gıda işleme endüstrisinde (özellikle süt, et, şekerleme ve alkollü içki üretimi) oluşan atıksularda çözünmüş organik maddeler, yağlar ve proteinler elektroflotasyon ile arıtılabilir.
3. Petrol ve Gaz Atıksuları: Petrol ve doğalgaz endüstrisinden gelen atıksular, petrol bazlı yağlar ve çözünmüş organik maddeler içerebilir. Elektroflotasyon, bu tür kirleticileri arıtmada etkili bir yöntemdir.
4. Tekstil Atıksuları: Tekstil endüstrisinde kullanılan boyalar, solventler ve diğer kimyasal maddeler atıksularda bulunabilir. Elektroflotasyon, özellikle boyar madde ve kimyasal kirleticilerin giderilmesinde kullanılabilir.
5. Maden ve Madencilik Atıksuları: Madencilik ve maden işleme endüstrisinden kaynaklanan atıksularda bulunan asidik bileşikler, ağır metaller ve suspansiyonlu katı maddeler elektroflotasyon ile arıtılabilir.
6. Hastane Atıksuları: Hastaneler, klinikler ve tıbbi laboratuvarlardan çıkan atıksularda, genellikle patojenik mikroorganizmalar ve biyolojik kirleticiler bulunur. Elektroflotasyon, bu tür kirleticilerin giderilmesinde de kullanılabilir.

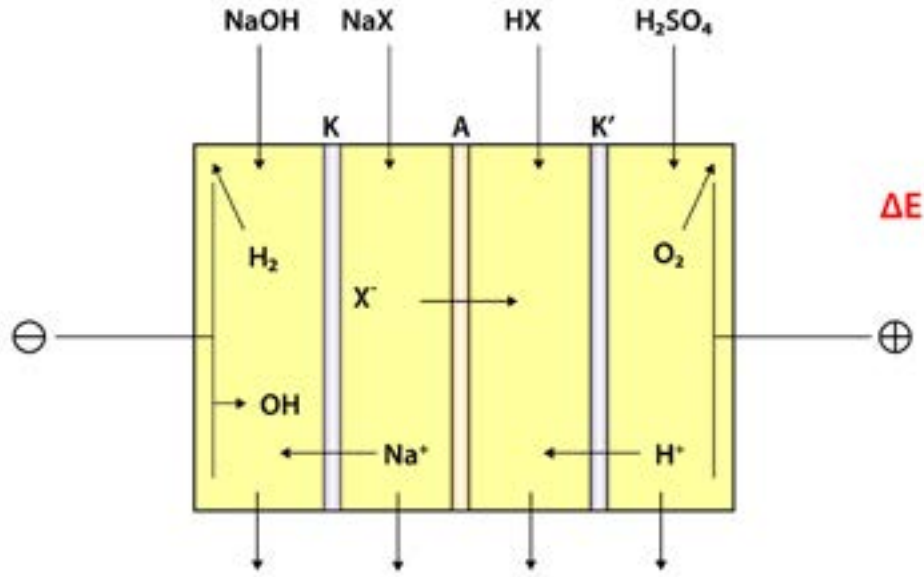
Elektroflotasyon, özellikle suyun içinde çözünmüş ya da askıda bulunan kirleticilerin hızlı ve etkili bir şekilde arıtılması gereken durumlar için uygun bir teknolojidir. Bu süreç, kimyasal arıtma yöntemlerine kıyasla daha çevre dostu ve düşük maliyetli olabilir.

17.3. Elektrodiyaliz

Elektrodiyaliz (ED), iyonların, iyon seçici membranlardan, bir akımdan diğerine, bir voltaj potansiyel gradyanının etkisi altında taşındığı endüstriyel membran ayırma işlemidir (20). Elektrodiyaliz, besleme suyu içerisinde bulunan çözünmüş iyonları, elektrik potansiyeli olan yarı geçirgen "iyon seçici membranlarından" aktararak, elektrik yüklerine bağlı olarak çözünmüş katı maddeleri seçici olarak uzaklaştırır. Katyon seçici membranlar, negatif yüklü maddelere sahip olan polielektrolitlerden oluşur. Bu sebeple katyon seçici membranlar negatif yüklü iyonları reddeder ve pozitif yüklü iyonların akmasına izin verir. Besleme suyunda bulunan (+) ve (-) yüklü iyonik bileşikler, elektriksel bir tahrik kuvveti kullanarak iyon seçici membranlar boyunca hareket etmeye başlarlar. Çözeltideki (+) yüklü katyonlar, katot seçici membrana doğru göç eder. Çözeltideki (-) yüklü anyonlar ise, anot ve katot

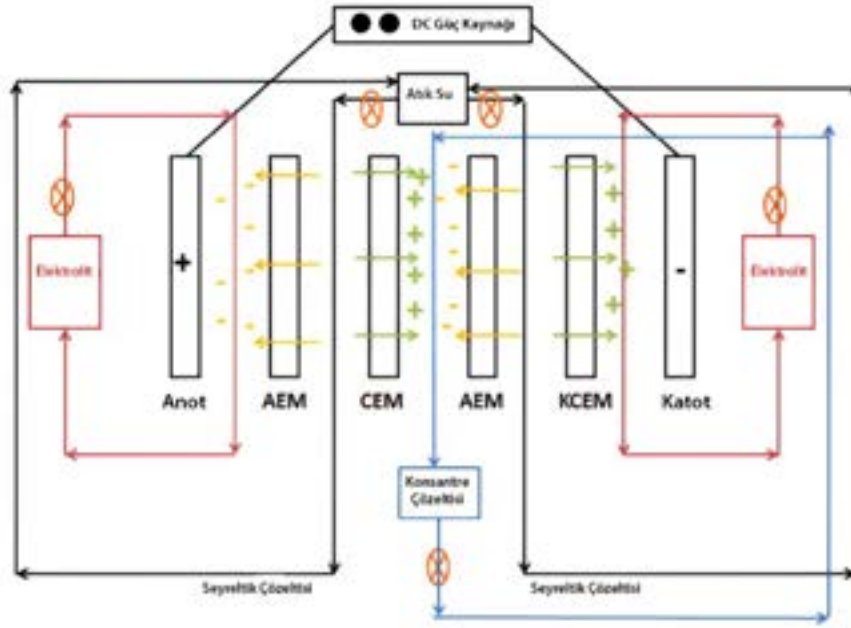
arasına elektrik akımı uygulayarak anot seçici membranlara doğru göç eder. Katyonlar “katyon seçici membrandan” geçer ancak “anyon seçici membran” tarafından tutulurlar. Benzer şekilde, anyonlar “anyon seçici membrandan” geçer ancak “katyon seçici membran” tarafından tutulurlar. Elektrodializ sistemine ham su girmeden önce ön şartlandırma/filtrasyon gerekebilir. Özellikle 10 mikron çapını aşan partikül/askıda katı maddelerin sudan uzaklaştırılması gerekir, aksi takdirde membran gözenekleri kirlilikten tıkanır. Ayrıca büyük organik anyonlar, kolloidler, demir oksitler ve manganez oksit gibi bir seçici membranları nötralize edebilen maddeleri de gidermek gerekir aksi halde bu maddeler membranların seçici etkisini bozar.

Elektrodializ (ED), atık su arıtımında kullanılan alternatif bir membran ayırma işlemidir. İyon değişim membranları, ED sisteminde anot ve katot arasında yerleştirilir. Besleme suyundaki iyonik bileşikler, elektriksel bir itici güç kullanarak iyon değişim membranları boyunca hareket etmeye başlar. Çözeltideki katyonlar katoda doğru göç eder ve anyonlar, anot ve katot arasında elektrik akımı uygulanarak anoda doğru göç eder. Katyonlar katyon değişim membranından geçer ancak anyon değişim membranı tarafından tutulurlar. Benzer şekilde, anyonlar anyon değişim membranından geçer ancak katyon değişim membranı tarafından tutulurlar [Şekil 2].



Şekil 5. Elektrodializ Temel İşlemi (9).

Elektrodializ derecesi iyon değişim membran yapısı, besleme suyu iyon konsantrasyonu, akım yoğunluğu, pH, akış hızı ve ED hücre yapısına bağlıdır.



Şekil 6. Elektrodializ Sistemi (AEM: Anyon değiştirici membran, CEM: Katyon değiştirici membran) (9).

ED, iyonların elektrik akımı (DC voltajı) altında iyon değişim membranlarından aktarıldığı bir elektromembran ayırma işlemidir. Elektrik akımı uygulandığında;

1. Katyonlar katoda veya negatif elektroda göç eder.
2. Anyonlar anoda veya pozitif elektroda göç eder.
3. Su molekülleri parçalanır ve katotta iki hidroksil iyonu ve hidrojen gazı üretir.
4. Su molekülleri anotta dört hidrojen iyonuna, bir oksijen molekülüne ve dört elektrona ayrışır.
5. Anotta klor gazı oluşabilir.

Elektrodializ (ED) işlemleri ticari olarak büyük ölçekte kullanılır. ED sistemleri, ilgili işlemler ve uygulamaları tablo 1'de özetlenmiştir. ED, tuz içeren çözeltileri demineralize etmek, konsantre etmek ve/veya dönüştürmek için yaygın olarak kullanılmıştır.

Tablo 1. ED Sistemleri, ilgili prosesler ve uygulamaları (15)

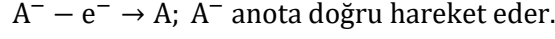
Proses	Uygulamalar
Elektrodializ	Su desalinasyonu, tuz ön-kons.
Difüzyon diyalizi	Asit ve baz geri kazanımı
Donnan diyalizi	Su yumuşatma, iyon değiştirme
Bipolar membran ED	Asit ve baz kazanımı
Sürekli elektrodeiyonizasyon	Ultra saf su
Kapasitif deiyonizasyon	Su tuzsuzlaştırma, su yumuşatma
Ters ED	Elektrodialitik enerji sağlama

Elektrodializ (ED), iyonların seçici geçirgen membranlar aracılığıyla bir elektrik alan yardımıyla ayrılmasını sağlayan bir atıksu arıtma yöntemidir. Genellikle tuzlu suyun tuzdan arındırılması, ağır metallerin uzaklaştırılması ve iyonik kirleticilerin giderilmesi için kullanılır. Elektrodializ işlemi,

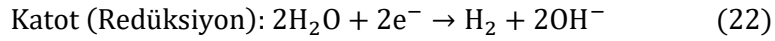
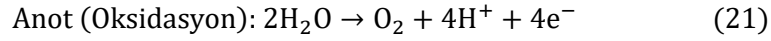
anot ve katot arasında yerleştirilmiş katyon-seçici ve anyon-seçici membranlardan oluşur. Bu membranlar, su içindeki iyonları seçici olarak geçirerek saf suyu ayırır.



Burada; M metal iyonlarıdır.



Burada A anyonik bileşikler ifade eder.



Bu elektrot reaksiyonları, elektrodiyaliz işleminin sürekliliğini sağlar.

Elektrodiyalizin iyon giderme verimi şu şekilde hesaplanabilir:

$$\eta = \left(\frac{C_{\text{giriş}} - C_{\text{çıkış}}}{C_{\text{giriş}}} \right) \times 100 \quad (23)$$

Burada; η giderme verimi (%); $C_{\text{giriş}}$ atıksuya ilk giriş konsantrasyonu (mg/L) ve $C_{\text{çıkış}}$ elektrodiyaliz sonrası kalan konsantrasyonudur (mg/L).

Elektrodiyaliz, atıksulardan özellikle çözünmüş tuzları, ağır metalleri, nitratları ve amonyumu etkili bir şekilde gidermek için kullanılan bir yöntemdir.

17.4. Atıksuların Elektrofilyasyon ile Arıtımı

Elektrofilyasyon, atıksuların arıtımında kullanılan yenilikçi bir yöntemdir (21). Bu yöntem, filyasyon ve elektrokinetik süreçleri birleştirilerek yüksek verimli bir arıtma sağlar. Özellikle kolloidal parçacıkların, organik kirleticilerin ve ağır metallerin giderimi için etkilidir. Elektrofilyasyon, filtre yüzeyine uygulanan elektrik alanı sayesinde parçacıkların filtre tıkanmasını önlemesi ve iyonların seçici olarak ayrıştırılması prensibine dayanır. Elektrik alanı partiküllerin hareketini hızlandırarak filtreye çökmesini veya geçmesini sağlar. Yüklü kirleticiler elektrostatik kuvvetler tarafından tutulur veya uzaklaştırılır. Organik ve inorganik kirleticiler aynı anda giderilebilir. Elektrofilyasyon sistemi; elektrotlar oksidasyon reaksiyonlarının gerçekleştiği anot ve redüksiyon reaksiyonlarının olduğu katot; filyasyon membranı (mikrofilyasyon (MF): 0,1 - 10 μm ; ultrafilyasyon (UF): 0,01 - 0,1 μm ; nanofilyasyon (NF): 0,001 - 0,01 μm ; ters osmoz (TO): 0,0001 - 0,001 μm) ve elektrik alanı kaynağı (5-50V) içermektedir. Sistem kesikli ve sürekli akışlı olabilir. Elektrofilyasyon temel işleminin avantajları aşağıdaki gibi özetlenebilir (20):

1. Filyasyon tıkanmasını önler.
2. Kimyasal madde kullanımı azalır.
3. Düşük enerji tüketimi sağlar.
4. Ağır metal ve mikrokirleticileri etkili şekilde giderir.

5. Geri kazanım sistemlerinde uygulanabilir.

Elektrofiltrasyon, özellikle endüstriyel atıksuların arıtımı, tekstil boya ları ve ağır metal giderimi için etkili bir yöntemdir. Elektrofiltrasyon sistemlerinin tasarımı ve hesaplamaları, elektrik alanı, filtrasyon kapasitesi, akım yoğunluğu ve enerji tüketimi gibi parametreler üzerinden yapılır. Aşağıda temel hesaplamalar ve formüller verilmiştir.

1. Elektrik Alanı (E) Hesabı: Elektrofiltrasyon sisteminde elektrik alanı (E), elektrotlar arasındaki potansiyel farkına ve elektrotlar arasındaki mesafeye bağlıdır:

$$E = \frac{V}{d} \quad (24)$$

Burada; E elektrik alanı (V/m); V uygulanan gerilim (Volt) ve d elektrotlar arası mesafedir (m).

2. Akım Yoğunluğu (J) Hesabı: Elektrokimyasal işlemler için akım yoğunluğu (J), elektrot yüzey alanına bağlı olarak hesaplanır:

$$J = \frac{I}{A} \quad (25)$$

Burada; J akım yoğunluğu (A/m²); I akım (Amper) ve A elektrot yüzey alanıdır (m²).

3. Enerji Tüketimi (W) Hesabı: Sistemin enerji tüketimi güç (P) ve süre (t) üzerinden hesaplanır:

$$W = P \cdot t = (V \cdot I) \cdot t \quad (26)$$

Burada; W enerji tüketimi (Wsa); P güç (Watt); t çalışma süresi (saat); V uygulanan gerilim (Volt) ve I akımdır (Amper).

4. Filtrasyon Hızı (Q) ve Akış Hızı Hesabı: Filtrasyon sisteminin debisi şu şekilde hesaplanır:

$$Q = \frac{V}{t} \quad (27)$$

Burada; Q filtrasyon hızı (m³/s); V işlenen su hacmi (m³) ve t İşlem süresidir (s).

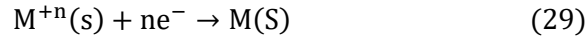
5. Verimlilik (η) Hesabı: Elektrofiltrasyon sisteminin kirlilik giderme verimliliği şu formülle hesaplanır:

$$\eta = \left(\frac{C_0 - C_f}{C_0} \right) \times 100 \quad (28)$$

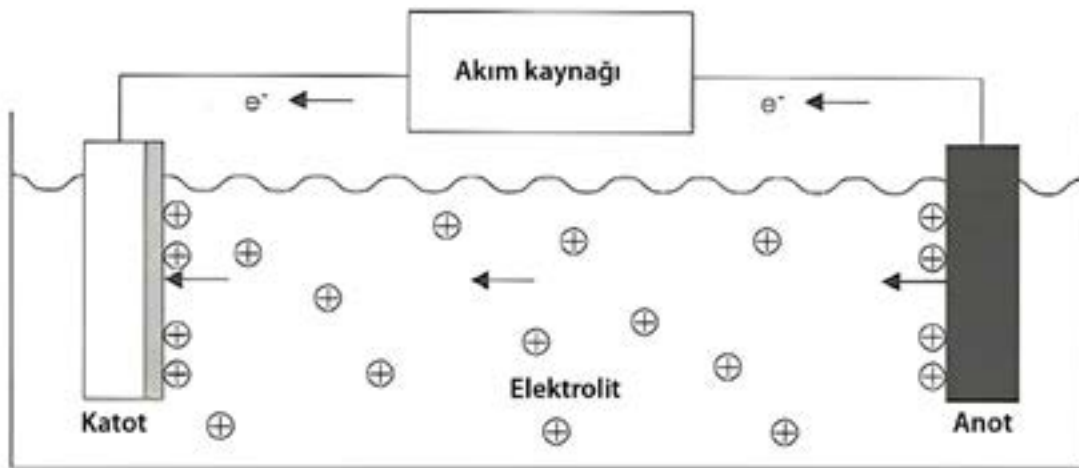
Burada; η verimlilik (%); C₀ başlangıç konsantrasyonu (mg/L) ve C_f son konsantrasyondur (mg/L).

17.5. Elektro-Biriktirme-Çöktürme (Elektrodepozisyon)

Elektrodepozisyon, su arıtımı için ekonomik ve uygulanabilir bir yöntemdir (15). Özellikle Ag, Cu ve kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi için kullanılır. Bu yöntem, oksidasyon mekanizmasına dayanır. Elektrotlar elektrolit içinde yerleştirilir ve doğru akım uygulanır. Böylece, ağır metaller elektrotların yüzeyine çöker. Elektrodepozisyon, elektrik geçtiğinde çözünmüş metal katyonlarını ve katot üzerinde birikenleri azaltan bir elektrokimyasal hücreden oluşan sisteme dayanmaktadır. Elektrobirikim mekanizması sırasıyla anot ve katot üzerindeki temel oksidasyon ve indirgeme reaksiyonlarını takip eder. Elektrik uygulandığında elektrolitlerde bulunan ağır metal iyonları katot yüzeyinde biriktirilir. Genel bir katodik reaksiyon Denklem ile gösterilmektedir. (6.6), burada M ve n sırasıyla metali ve değerliliğini belirtir.



Katot üzerinde saf metal birikmesini sağlar. Bununla birlikte, atık su arıtımı sırasında birkaç iyondan oluştuğu için katot ve anotta başka yan reaksiyonlar da meydana gelebilir. Buradaki gaz çıkışı, biriken metali gevşetebilir ve uygun tasarımla önlenmesi gereken verimliliği zayıflatır.



Şekil 7. Metal İyonlarının Katoda Hareketi ve Katot Yüzeyinde Anot Malzemesinden Metal bir Tabakanın Oluşumu (9).

Bir elektro-çökeltme sistemi aracılığıyla atık su arıtımı, bir katot, bir anot ve elektrolit olarak alınan ağır metallerle yüklü atık suyu içeren bir elektrokimyasal reaktör içerir. Burada, atık sudaki pozitif metal iyonları, harici bir kaynak tarafından sağlanan katot-elektrolit ara yüzünden elektronları alır ve orada bir metal atomu olarak biriktirilir. Temel olarak bu süreç üç aşamada gerçekleşir: metal iyonlarının yığından katot-elektrolit ara yüzüne konveksiyon ve difüzyon yoluyla taşınması, katot-elektrolit arayüzünde sıyırma, yük transferi, kristal çekirdek oluşumu ve son olarak kararlı bir kristalin oluşumudur.

Reaktörün performansı, akım verimliliği (CE), Y_{st} (uzay-zaman verimi) ve E_c (enerji tüketimi) gibi elektrokimyasal parametreler kullanılarak ölçülebilir.

$$CE = \frac{zF\Delta m}{MI\Delta t} \times 100 \quad (30)$$

$$Y_{st} = \frac{iaM}{1000zF} CE \quad (31)$$

$$E_c = \frac{Vlt}{m} \quad (32)$$

Burada; z: yük numarası; F: Faraday sabiti; Δm : Δt zaman aralığında biriken kütle; M: moleküler kütle (g/mol); I: geçirilen akım (A); i: akım yoğunluğu (A/m²); a: spesifik elektrot alanı (m²/m³); V: hücre voltajı (V); t: elektroliz süresi (saat) ve m: ürün kütlesidir (kg).

Elektroçöktürme temel işlemi, kimyasal madde kullanımının azaltılması, yüksek verimli çöktürmenin sağlanması, çamur miktarının daha az ve daha kolay işlenebilir özellikte olması gibi avantajlara sahip çevre dostu ve sürdürülebilir bir yöntemdir. Ağır metal, boya, fosfat ve sülfat gibi kirleticilerin gideriminde etkindir.

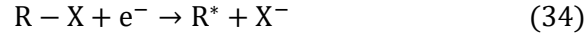
17.6. Elektroredüksiyon-Elektroindirgeyici

İyileştirme amacıyla organik halojenürlerin elektro-indirgenmesi son 20 yılda derinlemesine araştırılmıştır (1, 3, 4, 5, 13, 21) ve (i) elektrot reaksiyon mekanizmalarının anlaşılması, (ii) elektrot açısından şu ana kadar ne kadar önemli ilerleme kaydedildiğini görecektir. materyaller ve (iii) süreç yaklaşımları. Organik halojenürlerin yüksek çevresel etkilerine ilişkin kısa bir girişin ardından bu üç önemli konu sunulacak ve tartışılacaktır. Günümüz toplumunun ihtiyaçlarına ve araçlarına göre teknolojinin gerçek düzeyini çerçevelemeye çalıştığımız bir sonuç ve perspektifler paragrafının avantajından yararlanıyoruz.



Organik halojenürler, çözücüler, pestisitler, fungusitler, böcek öldürücüler, dielektrikler ve soğutucular, plastikleştiriciler (PCB'ler) ve ilaçlar olarak endüstriyel ve sivil işlemlerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Yaygın kullanımlarına bağlı temel çevresel sorun, (i) toksik türler ya değişmeden kalmaları ya da daha fazlasına doğru evrimleşmeleri nedeniyle çevredeki yüksek kalıcılıklarından kaynaklanmaktadır ve (ii) yüksek değişkenlik ve bunun sonucunda geniş mesafelerde taşınım eğilimidir. Bu nedenle, pek çok arıtım prosesi bu kirleticilerin sınırlandırılması veya ortadan kaldırılması için yeterli değildir ve bunların etkili bir şekilde iyileştirilmesine yol açmaktadır.

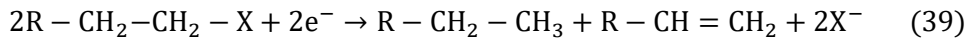
İlk olarak, genel adım (A)'nın sırasıyla (i) tek bir elektron transfer bağı bölünmesi adımından (2) veya (ii) iki ayrı adımdan oluşan bir diziden oluşabileceği vurgulanmalıdır; birincisi aktifleştirilmiş bir radikal anyona yol açar (3) ve ikincisi bağı bölünmesini temsil eder (4)



Buna karşılık R^* radikal, karşılık gelen anyonu vermek üzere daha fazla indirgenmeye uğrayabilir.



Organik halojenür elektro-indirgeme işlemleri aynı zamanda dimerler (reaksiyon 6), alkanlar (1'de olduğu gibi hidrodehalojenasyon yoluyla) veya olefinler (7) elde etmek için elektro-sentetik amaçlara da ayrılmıştır:



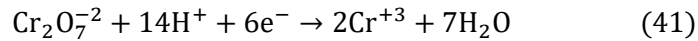
Elektroredüksiyon, atık sudaki kirleticilerin katotta elektron kazanarak indirgenmesi yoluyla arıtılmasını sağlayan elektrokimyasal bir yöntemdir. Bu süreçte, özellikle ağır metaller, nitratlar, halojenli organik bileşikler ve diğer inorganik kirleticiler gibi maddeler daha az zararlı veya çökebilir formlara dönüştürülerek sudan uzaklaştırılır.

Elektroredüksiyon, katotta (negatif elektrot) gerçekleşen redüksiyon tepkimeleri ile farklı kirleticilerin giderimini sağlar.

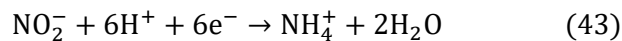
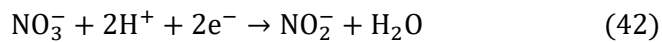
Çözeltide bulunan ağır metal iyonları (Pb^{2+} , Cr^{6+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+}) katotta metal formuna indirgenerek çökelir:



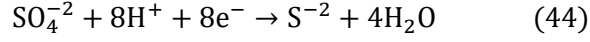
Örnek olarak, Cr^{6+} iyonu toksik bir kirletici olup, Cr^{3+} formuna indirgenerek sudan uzaklaştırılabilir:



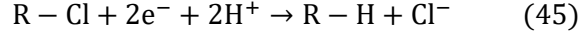
Nitrat kirliliği özellikle tarımsal drenaj sularında büyük bir sorundur. Elektroredüksiyon ile nitrat (NO_3^-), daha az zararlı bileşiklere dönüşebilir:



Bu sayede nitratın azot gazına (N₂) veya amonyağa (NH₄⁺) dönüşmesi sağlanır. Sülfat iyonları (SO₄²⁻) hidrojen sülfür (H₂S) gibi gazlara indirgenerek uzaklaştırılabilir:



PCB'ler (Poliklorlu bifeniller) ve klorlu pestisitler gibi toksik bileşikler, katotta hidrojen ile etkileşerek indirgenebilir:



Bu sayede zehirli klorlu bileşikler daha güvenli organik bileşiklere dönüşür. Reaktörün redüksiyon verimi Faraday yasası kullanılarak hesaplanabilir:

$$m = \frac{M \cdot I \cdot t}{n \cdot F} \quad (46)$$

Burada; m: indirgenen madde miktarı (g); M: indirgenen türün mol kütlesi (g/mol); I: uygulanan akım (A); t: süre (s); n: elektron sayısı ve F: Faraday sabitidir (96485 C/mol).

Elektroredüksiyon, çevre dostu, kimyasal gerektirmeyen ve seçici bir yöntemdir. Yenilenebilir enerji kaynakları ile entegre edilerek enerji tüketimi düşürülebilir. Yeni nesil elektrot malzemeleri (BDD, CNT, grafen vb.) kullanılarak sistemlerin verimliliği artırılabilir. Biyolojik arıtma ile entegre edilerek daha düşük maliyetli sistemler tasarlanabilir.

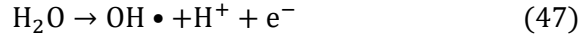
17.7. Sonoelektrokataliz ile Atıksu Arıtımı

Sonoelektrokataliz, ses dalgaları (ultrasonik) ve elektro-kimyasal reaksiyonların bir arada kullanıldığı ileri arıtma teknolojilerinden biridir. Bu teknolojiye, ultrasonik dalgalar ve elektrik akımı birleştirilerek suyun arıtılmasında etkili bir yöntem sağlanır. Sonoliz olarak bilinen ultrasonik etki, suyun içinde küçük kabarcıkların oluşmasına ve patlamasına yol açarak güçlü oksidasyon reaksiyonları ve serbest radikallerin üretimini artırır. Bu, elektrokataliz ile birleşerek atıksulardaki organik ve inorganik kirleticilerin giderilmesini sağlar.

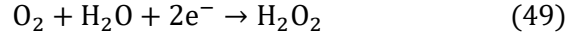
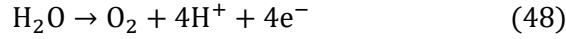
Sonoelektrokataliz, üç temel bileşenin etkileşimiyle çalışır (20):

1. **Ultrasonik Dalgalar:** Ultrasonik dalgalar su içinde yüksek frekansta ses dalgaları göndererek küçük kabarcıklar (mikro kabarcıklar) oluşturur. Bu kabarcıkların patlaması (sonoliz) sırasında yüksek sıcaklık ve basınç oluşur, bu da suyun oksidasyon potansiyelini artırır.
2. **Elektro-kimyasal Reaksiyonlar:** Bu aşamada, elektrotlar aracılığıyla elektrik akımı geçirilir ve serbest radikaller (özellikle OH radikalleri) üretilir. Bu radikaller, sudaki kirleticilerle reaksiyona girerek onları oksitler ve bu şekilde arıtma gerçekleşir.
3. **Katalizör Kullanımı:** Bu sistemde, elektrotlar üzerine uygulanan katalizörler, elektrokimyasal reaksiyonları hızlandırır ve daha fazla radikal üretimi sağlar. Katalizörler genellikle platin, iridyum oksit (IrO₂), karbon bazlı maddeler gibi malzemeler olabilir.

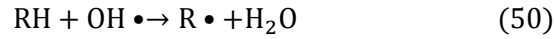
Sonoliz Reaksiyonu (Ultrasonik Etki):



Elektrokimyasal Reaksiyon:



OH Radikalleri ile Kirletici Oksidasyonu:



Sonoelektrokataliz, özellikle organik kirleticiler üzerinde etkili olup organik çözücüler, pestisitler, farmasötik maddeler, ağır metaller, boyar maddeler, klorlu organik bileşikler ve endüstriyel atık gibi kirleticilerin arıtılmasında kullanılır:

Elektrot tipi; metal elektrotlar (platin, titanyum), karbon bazlı elektrotlar (grafit, karbon nanotüpler) gibi malzemeler kullanılır; katalizör kullanımı; yüksek verimli bir arıtım sağlamak için Pt, IrO₂ gibi metal oksitler veya karbon bazlı katalizörler kullanılabilir ve elektrot yapısı; reaktör tasarımı, elektrotlar ve ultrasonik transdüserler birbirine entegre edilerek, sonoliz etkisinin en iyi şekilde elde edilmesi sağlanır. Ultrasonik dalgalar çalışma frekansı genellikle 20 kHz ile 1 MHz arasında değişir. Frekans ve güç ayarları, kirleticilerin arıtma hızını ve verimliliğini etkiler. Yüksek frekanslı ultrasonik dalgalar daha küçük kabarcıkların oluşmasına ve daha yüksek enerji üretimine neden olur, bu da daha verimli oksidasyon ve arıtma sağlar. Kesikli (batch) veya sürekli sistemler kullanılabilir. Genellikle dikey hücreler veya sıvı yataklı reaktörler tercih edilir. Atıksu reaktörden geçirilmeden önce belirli bir hızda akmalıdır. Bu, sistem verimliliğini artıran önemli bir faktördür.

Sonoelektrokataliz ile Arıtımın Avantajları:

1. Yüksek Verimlilik: Ultrasonik dalgalar ve elektro-kimyasal reaksiyonlar sayesinde kirleticiler daha hızlı ve verimli bir şekilde oksitlenir.
2. Düşük Kimyasal Kullanımı: Kimyasal maddeler kullanılmadan, sadece elektrik ve ultrasonik dalgalarla arıtma yapılır.
3. Çevre Dostu: Az kimyasal atık üretimi ve düşük enerji tüketimi ile çevre dostu bir teknolojidir.
4. Geniş Uygulama Alanı: Hem organik hem de inorganik kirleticiler üzerinde etkilidir.
5. Düşük İşletme Maliyeti: Kimyasal rejenerasyon gerekmemesi ve sürekli operasyon sayesinde işletme maliyetleri düşük olur.

Sonoelektrokataliz, su arıtma teknolojilerinde gelecekte önemli bir yere sahip olabilir. Teknolojinin gelişen yenilikçi tasarımlar ve yeni katalizör malzemeleriyle verimliliği artırılabilir. Ayrıca, yenilenebilir enerji (örneğin, güneş enerjisi) ile entegre edilerek çevre dostu bir alternatif haline gelebilir.

17.8. Elektrodezenfeksiyon ile Atıksu Arıtımı

Elektrodezenfeksiyon (20), atıksularda bulunan patojenik mikroorganizmaları, bakterileri, virüsleri ve diğer zararlı mikropları elektriksel süreçlerle öldürmek veya inaktive etmek amacıyla kullanılan bir yöntemdir. Bu süreç, genellikle elektrokimyasal reaksiyonlar kullanarak mikroorganizmaların hücre duvarlarını tahrip etmeye, genetik materyallerini bozarak çoğalmalarını engellemeye dayanır. Elektrodezenfeksiyon, daha geleneksel dezenfeksiyon yöntemlerine (örneğin klorlama) göre daha çevre dostu ve sürdürülebilir bir alternatif sunar. Elektrodezenfeksiyon, elektro-kimyasal reaksiyonlar, özellikle elektroflotasyon, elektrokoagülasyon, ve elektrooksidasyon gibi süreçlerle birleşerek etkili dezenfeksiyon sağlar.

1. Elektrokoagülasyon: Bu süreçte, suya elektrik akımı uygulanarak metal iyonları çözünür ve koagülasyon sağlanır. Metal iyonları, mikroorganizmaların hücre duvarlarıyla etkileşime girerek onları etkisiz hale getirir.
2. Elektroflotasyon: Elektrik akımı uygulandığında, suyun yüzeyine gaz kabarcıkları çıkar ve bu kabarcıklar mikroorganizmaları taşıyarak yüzeye çıkarır. Sonuçta, mikroorganizmaların suyun yüzeyine toplanması sağlanır ve dezenfeksiyon gerçekleşir.
3. Elektrooksidasyon: Elektrotlarda üretilen aktif oksijen türleri (özellikle OH radikalleri) mikroorganizmaların hücre yapılarına zarar verir, bu da patojenlerin inaktive olmasına yol açar. Bu radikaller, organik bileşenlerle etkileşime girer ve oksidasyon reaksiyonları gerçekleştirir.

Bu reaksiyonlar, suyun elektroda uygulanan elektrik akımı sayesinde patojenlerin oksidasyonunu ve inaktivasyonunu sağlar.

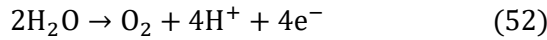
Elektrodezenfeksiyon sürecinde meydana gelen bazı kimyasal reaksiyonlar şunlardır:

Metal elektrotlardan iyonların çözünmesi ve mikroorganizmalarla etkileşimi:

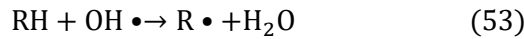


Burada; M, metal elektrotları temsil eder ve çözünür metal iyonları oluşturur.

Suya uygulanan elektrik akımı ile oksijenin serbest radikal haline dönüşmesi:



OH radikallerinin mikroorganizmalara etkisi:



Burada; RH, mikroorganizma hücresidir.

Elektrik akımı uygulandığında, mikroorganizmaların yüzeye doğru taşınması:



Elektrodezenfeksiyonun geleneksel dezenfeksiyon yöntemlerinden (örneğin klor kullanımı) farklı olarak kimyasal madde eklemes ve atık üretmez. Ayrıca suyun tekrar kullanılması için çevre dostu bir arıtım sağlar. Bu yöntem, kimyasal dezenfektan kullanmadan, yalnızca elektrik enerjisiyle mikroorganizmaların inaktive edilmesini sağlar. Bu da işletme maliyetlerini düşürür. Elektrodezenfeksiyon, özellikle patojenik mikroorganizmaların inaktivasyonu konusunda oldukça etkilidir. Hem bakteriler, hem virüsler, hem de protozoalar gibi çok çeşitli mikroorganizmalar üzerinde etkili olabilir. Elektrodezenfeksiyon süreci, devamlı işleyen su arıtma tesislerinde uygulanabilir ve sürekli dezenfeksiyon sağlar. Elektrik enerjisi kullanımı, özellikle büyük ölçekli sistemlerde önemli bir maliyet unsuru olabilir. Ancak verimli tasarımlar ile bu maliyet minimize edilebilir. Elektrotların aşınması, sistemin verimliliğini zamanla düşürebilir. Bu nedenle, elektrot malzemelerinin dayanıklı ve uzun ömürlü olması gereklidir. Su özelliklerine (pH, iletkenlik, sıcaklık vb.) bağlı olarak elektrodezenfeksiyon verimliliği değişebilir.

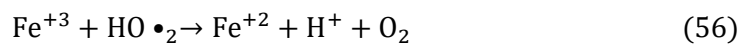
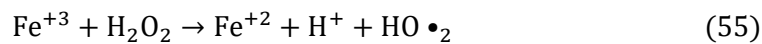
Elektrodezenfeksiyon sistem tasarımında elektrotlar genellikle titanium, grafit, çelik gibi malzemelerden yapılır. Ayrıca, platin veya iridyum oksit gibi korozyon ortamda dayanıklı ve verimli elektrotlar kullanılabilir. Elektrodezenfeksiyonun etkinliği, kullanılan akım yoğunluğu ve voltaj ile doğrudan ilişkilidir. Yüksek akım ve doğru voltaj ile patojenlerin hızlı bir şekilde inaktive olması sağlanır. Elektrodezenfeksiyon sistemlerinde genellikle monolitik hücreler veya daldırma hücreleri kullanılır. Hem statik (değişmeyen) hem de hareketli sistemler tasarlanabilir. Hareketli sistemler daha fazla temas yüzeyi sunarak verimliliği artırabilir. Elektrodezenfeksiyonu evsel ve endüstriyel atıksu arıtma, içme suyu arıtma, hastane su arıtımı ve tarımsal kökenli su kullanılabilir. Elektrodezenfeksiyon, çevre dostu ve etkili bir dezenfeksiyon yöntemidir. Kimyasal kullanımı azaltarak atıksu arıtımını daha sürdürülebilir hale getirir. Teknolojinin ilerlemesiyle birlikte, daha verimli sistemler geliştirilerek daha geniş bir uygulama alanı bulacaktır.

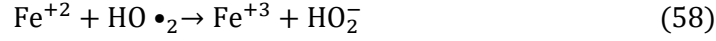
17.9. Elektro-Fenton Temel İşlemi

Elektro-Fenton arıtım teknolojisi (18), en çok bilinen elektrokimyasal ileri oksidasyon süreçlerinden biridir. Bu süreç, son yıllarda geliştirilen ileri oksidasyon süreçlerinin en yeni versiyonudur. Bu süreç, sudaki kirleticileri temizlemek için çevreci, verimli ve ekonomik bir yöntem sunar. Genel olarak Elektro-Fenton (EF) süreci iki farklı tipe sahiptir:

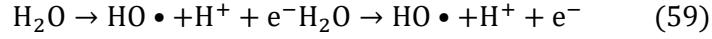
1. Birinci tip: Fenton reaktifi dışarıdan sürece eklenir.
2. İkinci tip: H_2O_2 dışarıdan eklenirken, Fe^{2+} anot indirgenme reaksiyonu ile sistem içinde üretilir.

EF süreci, H_2O_2 ve Fe^{2+} arasındaki reaksiyondan türetilen hidroksil radikali ($\bullet OH$) kullanır. Bu reaksiyonlar aşağıdaki gibidir:



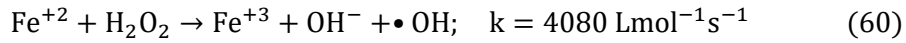


EF sisteminde elektrot tipi, sürecin verimliliğini büyük ölçüde etkileyen önemli bir faktördür. Dengesiz veya kararsız elektrotlar, sürecin verimini düşürebilir. Yüksek oksijen aşırı gerilimi olan elektrotlar, EF sisteminde hidroksil radikallerinin ($\bullet\text{OH}$) üretimini artırabilir:

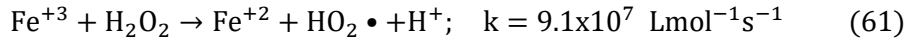


Uzun yıllar boyunca platin (Pt) elektrot, mükemmel iletkenliği ve kimyasal kararlılığı nedeniyle EF proseslerinde tercih edilmiştir. Ancak yüksek maliyeti nedeniyle son yıllarda bor katkılı elmas (BDD) anotlar daha yaygın olarak kullanılmaktadır. Ti/RuO₂–IrO₂–SnO₂–TiO₂ elektrotları incelenmiştir. Demir bazlı elektrotlar, son on yılda yaygın olarak araştırılmıştır. Bunlara ek olarak, modifiye edilmiş elektrotlar, geleneksel elektrotlar kadar etkili olabilir. Geleneksel Fenton mekanizması aşağıdaki tepkimelerle açıklanmaktadır:

Fenton Reaksiyonu: Fe²⁺, H₂O₂'yi parçalayarak hidroksil radikalleri ($\bullet\text{OH}$) oluşturur. Bu, Fenton kimyasının temelidir:



Fenton-Benzeri Reaksiyon: Fe³⁺, fazla H₂O₂ ile reaksiyona girerek Fe²⁺ ve hidroperoksil radikalleri (HO₂ $\bullet$) oluşturur. Bu reaksiyon, Fenton reaksiyonundan daha yavaş gerçekleşir:



Tablo 2.Yaygın Oksidanların Oksidasyon Potansiyelleri (9).

Oksidant	Oksidasyon potansiyelleri (V)
Flor (F ₂)	3.03
Hidroksil radikali ($\bullet\text{OH}$)	2.80
Ozon (O ₃)	2.07
Hidrojen peroksit (H ₂ O ₂)	1.77
Potasyum permanganat (KMnO ₄)	1.67
HipoKloröz asit (HClO)	1.49
Klor dioksit (ClO ₂)	1.50
Klor (Cl ₂)	1.36
Oksijen (O ₂)	1.23
Brom (Br ₂)	1.09

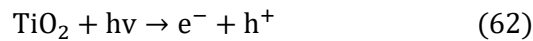
Tablo 3. Konvansiyonel ileri oksidasyon süreçleri sınıflandırması (9).

Süreç türü	Örnekler
Homojen	Fenton: $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$
	Fenton-Benzeri: $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{3+} / \text{Mn}^{+}$
	Sono-Fenton: $\text{US}/\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$
	Foto-Fenton: $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$
Elektrokimyasal	Elektro-Fenton
	Sono-elektro-Fenton
	Foto-elektro-Fenton
	Sono-foto-Fenton
Ozon Bazlı	O_3 , $\text{O}_3 + \text{UV}$, $\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$, $\text{O}_3 + \text{UV} + \text{H}_2\text{O}_2$
Heterojen	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+} / \text{Mn}^{+}$ (katı destekli)
	$\text{TiO}_2 / \text{ZnO} / \text{CdS} + \text{UV}$
	Nano-sıfır değerlikli demir ile H_2O_2

17.10. Fotoelektrokataliz

Fotoelektrokataliz (FEK), fotokataliz ve elektrokimyasal oksidasyon süreçlerini birleştiren hibrit bir ileri oksidasyon sürecidir. Bu teknoloji, organik ve inorganik kirleticileri etkili bir şekilde parçalamak için ışık (genellikle UV veya görünür ışık) ve bir elektrot sisteminden faydalanır. Fotoelektrokataliz bileşenleri; otokatalizör elektrot (genellikle TiO_2 bazlı), ışık kaynağı (UV veya görünür ışık), yardımcı elektrot (karşıt elektrot, genellikle Pt veya karbon bazlı) ve dış elektriksel potansiyel kaynağıdır. Bu süreç, elektrik enerjisi ve fotokimyasal reaksiyonları birleştirerek, suyun içindeki organik kirleticilerin tamamen mineralizasyonunu (CO_2 ve H_2O 'ya dönüşümünü) sağlar. FEK süreci, foto-anotun ışık soğurmasıyla başlar. Genellikle TiO_2 (titan dioksit) gibi bir yarı iletken, UV ışığı tarafından uyarıldığında elektron-delik çiftleri oluşturur. Bu elektron-delik çiftleri, atıksu içinde güçlü oksidasyon reaksiyonlarını tetikleyen hidroksil radikalleri ($\bullet\text{OH}$) ve diğer reaktif oksijen türlerini (ROT) üretir.

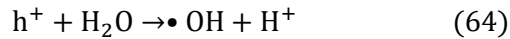
1. Fotoanotun ışık ile uyarılması



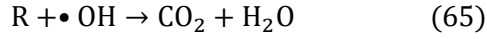
2. Elektronlar dış devreye aktarılır ve katotta redüksiyon reaksiyonu gerçekleşir



3. Hidroksil iyonları ile tepkimesi sonucu hidroksil radikalleri ($\bullet\text{OH}$) oluşur



4. Hidroksil radikalleri ve süperoksit anyonları organik kirleticileri oksitleyerek CO_2 ve H_2O 'ya dönüştürür.



Bu süreç, özellikle kalıcı organik kirleticilerin, farmasötik bileşiklerin, pestisitlerin ve ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında etkilidir. Fotoelektrokatalizin avantajları; yüksek oksidasyon gücü, düşük enerji tüketimi, uzun süreli elektrot dayanıklılığı, yan ürün oluşumu azdır ve geniş pH aralığında çalışabilir. Fotoanot olarak TiO₂ (titan dioksit) (En yaygın kullanılan fotokatalizör), ZnO (çinko oksit), WO₃ (tungsten oksit), Fe₂O₃ (demir oksit), SnO₂ (kalay oksit) ve katot olarak platin (Pt) elektrot, karbon bazlı elektrotlar (grafit, aktif karbon, karbon nanotüpler, grafen vb.) ve paslanmaz çelik veya titanyum elektrotlar kullanılmaktadır.

Endüstriyel atıksular (tekstil boyaları, pestisit kalıntıları, ilaç endüstrisi atıksuları ve kimya sanayi atıksuları vb.), evsel atıklardaki azot ve fosfor bileşenleri, mikroplastiklerin parçalanması, mikrokirleticilerin giderimi, ağır metal arıtımı amaçlarıyla fotoelektrokataliz temel işlemi kullanılmaktadır.

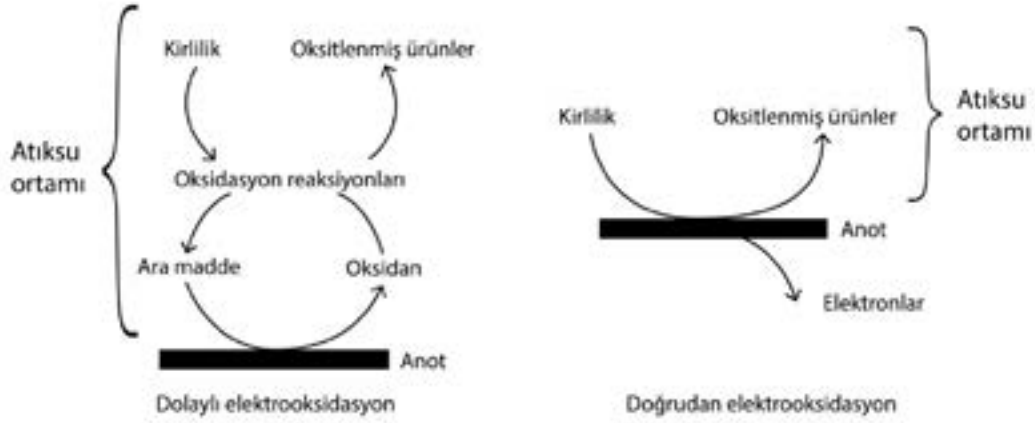
Tablo 4. Fotoelektrokataliz ile Fenton ve Elektro-Fenton arasındaki farklar (20).

Özellik	Fotoelektrokataliz (FEK)	Elektro-Fenton (EF)
Oksidan Kaynağı	Hidroksil radikalleri ($\bullet OH$), süperoksit anyonları	H ₂ O ₂ + Fe ²⁺ bazlı reaksiyonlar
Enerji Kaynağı	Işık (UV veya görünür ışık) + elektriksel potansiyel	Elektrik + kimyasal katkılar (Fe ²⁺ , H ₂ O ₂)
Ek Kimyasal Kullanımı	H ₂ O ₂ vb. ek kimyasallara ihtiyaç duymaz	H ₂ O ₂ ve Fe ²⁺ ilavesi gereklidir
Atık Oluşumu	Yan ürün oluşumu minimumdur	Çökelti (Fe(OH) ₃) oluşabilir
Uygulama Alanı	Geniş spektrumlu organik ve inorganik kirleticiler	Daha çok organik kirleticiler için uygundur

Fotoelektrokataliz, düşük enerji tüketimi ile yüksek verimli bir atıksu arıtma yöntemidir ve çevre dostu olmasıyla öne çıkar. Yarı iletken fotokatalizörler geliştirilerek, güneş ışığından maksimum verim alınabilir ve enerji maliyetleri düşürülebilir. Elektrokimyasal ve biyolojik arıtma süreçleriyle birleştirilerek, karma arıtım sistemleri geliştirilebilir. Fotoelektrokataliz, özellikle ileri atıksu arıtımı ve mikrokirleticilerin giderilmesi açısından büyük bir potansiyele sahiptir.

17.11. Elektrokimyasal Oksidasyon

Elektrokimyasal oksidasyon (EO), atık sudaki kirleticilerin giderilmesi için umut vadeden gelişmiş temel işlemlerden biridir (9) ve oksidanların yerinde (in-situ) üretilmesi için yeşil ajan olarak elektronları kullanır. Bu kimyasal reaksiyonda, bir atom veya molekül elektron kaybeder. Oksidasyon işlemi anot üzerinde gerçekleşir. Anodik oksidasyon, düşük potansiyel farklarında gerçekleşebilir, ancak, anot yüzeyinde polimer tabaka birikmesi nedeniyle verim düşebilir. Doğrudan oksidasyon, kirleticiler anot yüzeyinde doğrudan elektron kaybına uğrayarak bozunur veya dolaylı oksidasyon, anot yüzeyinde oluşan hidroksil radikalleri ($\bullet OH$), peroksitler (H₂O₂), ozon (O₃), hipoklorit (ClO⁻) gibi güçlü oksidanlar aracılığıyla organik kirleticiler parçalanır. Anot üzerinde organik maddelerin doğrudan elektron transferi gerçekleşmez.



Şekil 8. Elektrokoksidasyon prosesinde kirleticilerin parçalanması (20).

Elektrokoksidasyon sistemleri anot, katot, güç kaynağı ve elektrolit içermektedir:

1. Anot: Oksidasyonun gerçekleştiği elektrot. Bor katkılı elmas (BDD), PbO_2 , SnO_2 , RuO_2 gibi anotlar yaygın olarak kullanılır.
2. Katot: Redüksiyonun gerçekleştiği elektrot. Genellikle grafit, paslanmaz çelik veya karbon bazlı malzemeler kullanılır.
3. Güç Kaynağı: Elektrotlara doğru akım (DC) sağlayan sistem.
4. Elektrolit: Elektriksel iletkenliği artırmak için sulu çözeltiye eklenen destek tuzları (örneğin $NaCl$, Na_2SO_4).

Elektrokoksidasyon, elektrokimyasal reaksiyonlarla çalıştığı için Faraday Yasası kullanılarak sistemde giderilecek madde miktarı hesaplanabilir:

$$m = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot F} \quad (66)$$

Burada; m: oksitlenen ve indirgenen madde miktarı (g); M: maddenin molar kütlesi (g/mol); I: uygulanan akım (A); t: reaksiyon süresi (s); z: maddenin değişen elektron sayısı ve F: Faraday sabitidir (96,485 C/mol).

Elektrokimyasal reaksiyonlar, elektrot yüzeyinde gerçekleştiğinden akım yoğunluğu önemli bir parametredir;

$$j = \frac{I}{A} \quad (67)$$

Burada; j: akım yoğunluğu (A/m^2), I: uygulanan akım (A) ve A: elektrot yüzey alanıdır (m^2).

Elektrokoksidasyonda organik kirleticilerin giderimi genellikle birinci dereceden reaksiyon kinetiğine uymaktadır;

$$\frac{dC}{dt} = -kC \quad (68)$$

$$C_t = C_0 e^{-kt} \quad (69)$$

Burada; C_t : zaman t deki kirletici konsantrasyonu (mg/L); C_0 : başlangıç kirletici konsantrasyonu (mg/L); k : reaksiyon hız sabiti (s^{-1}) ve t : reaksiyon süresidir (s).

Sistem tasarımında spesifik enerji tüketimi hesaplanarak ekonomik analiz yapılır;

$$E = \frac{U \cdot I \cdot t}{V} \quad (70)$$

Burada; E : enerji tüketimi ($kWsa/m^3$); U : uygulanan voltaj (V); I : akım (A), t : süre (sa) ve V : arıtılan atıksu hacmidir (m^3).

Elektrooksidasyon sisteminin etkinliğini için coulombik verim hesaplanabilir;

$$CE = \frac{M \cdot V \cdot \Delta C \cdot F}{z \cdot I \cdot t} \quad (71)$$

Burada; CE : coulombik verim (%); M : maddenin molar kütlesi (g/mol); V : hacim (L); ΔC : konsantrasyon değişimi (mg/L); z : elektron sayısı ve I : akımdır (A).

Reaktör tasarımında elektrotların boyutları ve reaktör hacmi, elektrot yüzey alanı, toplam atıksu hacmine göre belirlenir;

$$A = \frac{V}{\tau \cdot Q} \quad (72)$$

Burada; A : elektrot yüzey alanı (m^2); V : reaktör hacmi (m^3); τ : hidrolik bekleme süresi (sa) ve Q : debidir (m^3/sa).

Son yıllarda elektrooksidasyon teknolojisinin ticari ölçekte kullanımı artmıştır. Pilot ölçekli çalışmalar, özellikle tekstil ve eczacılık endüstrisi gibi zor arıtılan atıksular için başarılı sonuçlar vermiştir. Bununla birlikte, enerji tüketiminin azaltılması ve elektrotların ömrünün uzatılması üzerine araştırmalar devam etmektedir. Elektrooksidasyon, çevre dostu ve kimyasal kullanımını azaltan bir ileri arıtım teknolojisidir. Ancak enerji tüketimi ve elektrot dayanıklılığı gibi faktörler göz önünde bulundurularak, sistemin uygunluğu belirlenmelidir. Bu yöntem, geleneksel arıtma süreçleriyle entegre edildiğinde oldukça etkili bir çözüm sunmaktadır.

17.12. Elektrokimyasal Arıtım Tasarım Örnekleri

Örnek 1.

Bir çözeltide Fe^{+2} ve Cd^{+2} iyonları mevcuttur. Her iki iyonunda aktivitesi 1'dir. Bu çözelti elektroliz edilirse, demir ayrışmaya başladığı anda çözelti içinde Cd^{+2} iyonlarının yüzde (%) kaçının kalmış olacağını hesaplayınız. (Standart elektrot potansiyelleri; $E^\circ_{Fe/Fe^{+2}}=0,440$ volt, $E^\circ_{Cd/Cd^{+2}}=0,402$ volt)

Çözüm:

Demirin ayrışmaya başlaması için katot potansiyelinin 0,440 volt olması gerekir. İki metal birlikte ayrılacağına göre kadmiyum potansiyeli de 0,440 volt olmalıdır. Bu potansiyele karşı gelen Cd^{+2} iyonları “Nernst Denklemi” ile hesaplanır.

$$E = E^0 - \frac{0,059}{2} \log a_{\text{Cd}^{+2}}$$

$$E_{\text{Cd}/\text{Cd}^{+2}} = E_{\text{Cd}/\text{Cd}^{+2}}^0 - \frac{0,059}{2} \log a_{\text{Cd}^{+2}}$$

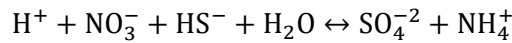
$$0,440 \text{ V} = 0,402 \text{ V} - \frac{0,059}{2} \log a_{\text{Cd}^{+2}}$$

$$a_{\text{Cd}^{+2}} = 0,08$$

$$\text{Yüzde Giderim} = \frac{1 - 0,08}{1} \times 100 = \%92$$

Örnek 2.

Elektrokimyasal- 25°C’de nitrat içeren sularda



Reaksiyonu uyarınca sülfür oksidasyonunun gerçekleşip gerçekleşmeyeceğini iyonik güç etkisini ihmal ederek hesaplayınız. (pH=8 ve diğer türlerin konsantrasyonu 10^{-4}M kabul ediniz). Bileşenlerin standart Gibbs serbest enerjisi değerleri Tablo-1 ‘de verilmiştir.

Tablo 1. Bileşenlerin standart Gibbs serbest enerji değerleri

Tür	H_2O	HS^-	NO_3^-	H^+	SO_4^{2-}	NH_4^+
ΔG° (kkal/mol)	-56.69	+3.01	-26.41	0	-177.34	-19

Çözüm:

Reaksiyonun gerçekleşip gerçekleşmeyeceğini ifade eden eşitlik

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln Q$$

Bu eşitlikten ΔG_r değeri hesaplanmalıdır. $\Delta G_r < 0$ durumunda reaksiyon kendiliğinden gerçekleşir. Bu durumda çözüm için ΔG_r° ve Q hesaplanmalıdır.

$$\Delta G_r^\circ = \left(\sum n_i \Delta G_i^\circ \right)_{\text{ürünler}} - \left(\sum n_i \Delta G_i^\circ \right)_{\text{reaktantlar}}$$

$$\Delta G_r^\circ = [(-177.34 \text{ kkal/mol}) + (-19 \text{ kkal/mol})] - [(0) + (-26.41) + (3.01) + (-56.69)] \\ = -116.25 \text{ kkal}$$

$$Q = \frac{[\text{SO}_4^{2-}][\text{NH}_4^+]}{[\text{H}^+][\text{NO}_3^-][\text{HS}^-]} = \frac{10^{-4}10^{-4}}{10^{-8}10^{-4}10^{-4}} = 10^8$$

$$R=1.978 \times 10^{-3} \text{ kkal/kmol (25 } ^\circ\text{C)}$$

$$\Delta G_r^\circ = -116 \text{ kkal} + \left(1.978 \times 10^{-3} \frac{\text{kkal}}{\text{kmol}}\right) 298 \text{ } ^\circ\text{K} (\ln 10^8) = -105.67 \text{ kkal}; \Delta G_r < 0 \text{ oksidasyon gerçekleşir.}$$

Örnek 3.

10 cm² bir katot kullanılarak karıştırılmayan bir atıksuyun elektrolizinde 25°C +2 değerlikli metal iyonunun difüzyon katsayısı D=9.3x10⁻⁵ cm²/s ve taşıma sayısı 0.64 olduğuna göre limit akım yoğunluğu ne olmalıdır?

Çözüm:

Not: Karıştırılmayan çözeltiler için δ=0.05 cm; pH=7 için a=10⁻⁷ mol/L=10⁻⁴ mol/mL

$$i = \frac{DnF(a)}{\delta(1-t)}$$

Burada; i: akım yoğunluğu (A/cm²); D: difüzyon katsayısı (cm²/s); n: transfer edilen elektron sayısı; F: Faraday sabiti; δ: difüzyon tabakası kalınlığı (cm); t: taşıma sayısı ve a: aktivitedir (mol/cm³).

$$i = \frac{9.3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s} (2)(96500)(10^{-4} \text{ mol/cm}^3)}{0.05 \text{ cm}(1-0.64)} = 9.97 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$$

Örnek 4.

10 mg/l Fe²⁺ içeren bir suyun bikarbonatla tamponlanmış olduğu, dolayısıyla reaksiyon sırasında pH'ın değişmediği kabul edilirse Fe²⁺'in %90'ının oksitlenmesi için gereken süreyi pH 6,8, 7,2 ve 7,6 için ayrı ayrı hesaplayınız.

$$k = 1,5 \times 10^{13} \text{ L}^2/\text{mol}^2\text{-atm-dk}, -\frac{d[\text{Fe}^{+2}]}{dt} = k[\text{Fe}^{+2}] \times [\text{OH}]^2 \times P_{\text{O}_2}, \quad P_{\text{O}_2} = 0,20 \text{ atm}$$

Çözüm:

Oksidasyon hızı;

$$-\frac{d[\text{Fe}^{+2}]}{dt} = k[\text{Fe}^{+2}] \times [\text{OH}]^2 \times P_{\text{O}_2}$$

pH ve P_{O₂} sabit olursa;

$$-\frac{d[\text{Fe}^{+2}]}{dt} = k'[\text{Fe}^{+2}] \quad -\frac{d[\text{Fe}^{+2}]}{[\text{Fe}^{+2}]} = k' \times dt$$

$$-\int_{[\text{Fe}^{+2}]_0}^{[\text{Fe}^{+2}]_t} \frac{d[\text{Fe}^{+2}]}{[\text{Fe}^{+2}]} = k' \times \int_0^t dt$$

$$\ln[\text{Fe}^{+2}] \cdot \int_{[\text{Fe}^{+2}]_0}^{[\text{Fe}^{+2}]_t} = -k' \times t$$

$$\ln \frac{[\text{Fe}^{+2}]_t}{[\text{Fe}^{+2}]_0} = -k' \times t \quad \text{olduğundan,} \quad [\text{Fe}^{+2}]_0 = 10 \frac{\text{mg}}{\text{l}} \quad [\text{Fe}^{+2}]_t = \frac{1 \text{ mg}}{\text{l}} \text{ (%90'ı)}$$

$$\ln \frac{\frac{1}{56} \times 10^{-3}}{\frac{10}{56} \times 10^{-3}} = -k' \times t \rightarrow \ln 10^{-1} = -k' \times t \rightarrow -2,3 = -k' \times t$$

$$t = \frac{\ln 0,1}{-k'} = \frac{\ln 0,1}{-k \times [\text{OH}^-]^2 \times P_{\text{O}_2}}$$

pH=6,8 için;

$$t = \frac{\ln 0,1}{-1,5 \times 10^{13} \times (10^{-(14-6,8)})^2 \times 0,20} = 192,8 \text{ dk} = 3,21 \text{ saat}$$

pH=7,2 için;

$$t = \frac{\ln 0,1}{-1,5 \times 10^{13} \times (10^{-(14-7,2)})^2 \times 0,20} = 30,6 \text{ dk} = 0,51 \text{ saat}$$

pH=7,6 için;

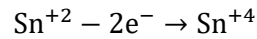
$$t = \frac{\ln 0,1}{-1,5 \times 10^{13} \times (10^{-(14-7,6)})^2 \times 0,20} = 4,8 \text{ dak}$$

Aynı şartlar altında pH 5,6 olsaydı Fe^{+2} 'nin %90'nın oksitlenmesi için gereken süre 33 gün olacaktı.

$$158 \times 10^3 \text{ mg/mol} \times 2,7 \times 10^{-5} \text{ mol/L} = 4,27 \text{ mg KMnO}_4/\text{L}$$

Örnek 6.

Kalayın oksitlenmiş ve indirgenmiş formlarının aktivite oranı 1:20 ise



sisteminin potansiyelini hesaplayınız.

$$E_{\text{Sn}^{+4}/\text{Sn}^{+2}}^0 = -0.15 \text{ V}$$

Çözüm:

$$E = E^0 - \frac{0.05916}{z} \log \frac{[a_{\text{ox}}]}{[a_{\text{red}}]} = -0.15 - \frac{0.05916}{2} \log \frac{1}{20} = -0.11 \text{ V}$$

Referanslar

1. Amin, M., & Eşşayed, M. (2024). Electrochemical techniques applied for industrial wastewater treatment: A review. *Egyptian Journal of Chemistry*, 67(4), 7–33. <https://doi.org/10.21608/EJCHEM.2023.248714.8874>
2. Ardali, Y. (2020). *Elektrokiyasal aritım*. <https://avys.omu.edu.tr>
3. Briao, G. V., Costa, T. B., Antonelli, R., & Costa, J. M. (2024). *Chemosphere*. Advance online publication. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.141884>
4. Eckenfelder, W. W. J. (2000). *Industrial water pollution control* (3rd ed.). McGraw-Hill.
5. Hammer, M. J., & Hammer, M. J. (Eds.). (1996). *Water and wastewater technology* (3rd ed.). Prentice-Hall, Inc.
6. Hussain, A., & Bhattacharya, A. (2019). *Advanced design of wastewater treatment plants: Emerging research and opportunities*. IGI Global.
7. JMM Consulting Engineers. (1985). *Water treatment principles and design*. Wiley-Interscience.
8. Krofta, M., & Wang, L. K. (1986). *Tertiary wastewater treatment* (Technical Report No. PB88-168133/AS). US Department of Commerce, National Technical Information Service.
9. Wang, L. K., Hung, Y.-T., & Shamas, N. K. (Eds.). (2005). *Physicochemical treatment processes* (Vol. 3). Humana Press.
10. Metcalf, & Eddy. (1991). *Wastewater engineering—Treatment, disposal and reuse*. McGraw-Hill.
11. Metcalf & Eddy Inc. (2002). *Wastewater engineering: Treatment, disposal, reuse* (4th ed.). McGraw-Hill.
12. Muddemann, T., Haupt, D., Sievers, M., & Kunz, U. (2019). Electrochemical wastewater treatment: Fundamental aspects and recent developments. *ChemBioEng Reviews*, 6(5), 142–156. <https://doi.org/10.1002/cben.201900021>
13. Nath, S. (2024). Electrochemical wastewater treatment technologies through life cycle assessment: A review. *ChemBioEng Reviews*. Advance online publication. <https://doi.org/10.1002/cben.202400016>
14. Reynolds, T. D. (1982). *Unit operations and processes in environmental engineering*. Brooks/Cole Engineering Division.
15. Reynolds, T., & Richards, P. A. (1982). *Unit operations and processes in environmental engineering* (2nd ed.). PWS Publishing Company.
16. Tahir, M. S., Sagir, M., & Tahir, M. B. (2023). *Advances in water and wastewater treatment technology*. Springer.
17. Sillanpaa, M., & Shestakova, M. (2017). *Electrochemical water treatment methods: Fundamentals, methods and full scale applications*. Butterworth-Heinemann-Elsevier.
18. Sillanpaa, M. (2020). *Advanced treatment electrochemical method*. Elsevier.
19. Wang, L. K., Hung, Y. T., & Shamas, N. S. (Eds.). (2005). *Physicochemical treatment processes*. Humana Press.
20. Wang, L. K., Shamas, N. S., & Hung, Y. T. (Eds.). (2005). *Advanced physicochemical treatment processes*. Humana Press.
21. Yadav, S., & Kamsonlian, S. (2023). A review of electrochemical methods for treatment of wastewater. *Materials Today: Proceedings*, 78(1), 36–39.

18. KAVİTASYON

Kavitasyon (KAV), sıvılar içinde düşük basınç nedeniyle gaz boşluklarının (kavitasyon baloncuklarının) oluşması ve ani çökmesi olayına denir. Atıksu arıtımında hidrodinamik ve akustik kavitasyon yöntemleri kullanılmaktadır (3).

Kavitasyon, çok kısa zaman aralıklarında (milisaniyeler) mikro kabarcıkların oluşumu, büyümesi ve ardından çökmesi olayı olarak tanımlanır ve küçük bir alanda odaklanmış büyük miktarda enerji üretir. Ayrıca, enerji çok küçük bir kısımda serbest bırakılsa da kavitasyonun birkaç reaktör konumunda aynı anda meydana geldiği de belirtilmelidir (reaktördeki boşluk sayısına ilişkin bazı göstergeler, kavitasyon olaylarının tam sayısının nicelleştirilmesi zor olsa bile dinamik kabarcık Eşitliklerinin teorik modellemesi kullanılarak elde edilebilir). Kavitasyon, üretim yöntemine göre genellikle dört türe ayrılır (1):

1. Akustik kavitasyon: Sıvının içindeki basınç farkları, genellikle 16 kHz ila 100 MHz frekans aralığına karşılık gelen ses dalgaları, genellikle ultrasonlar kullanılarak elde edilir. Ses dalgalarının geçişiyle oluşan kavitasyondan kaynaklanan kimyasal değişiklikler genellikle sonokimya olarak bilinir. Yüksek frekanslı ultrason dalgaları ile baloncuklar oluşturulur. İleri oksidasyon süreçlerinde hidroksil radikali üretmek için uygulanır.

2. Hidrodinamik kavitasyon: Kavitasyon, farklı sistem geometrisi boyunca akışkan akışının neden olduğu basınç dalgalanmaları tarafından üretilir. Pompa, venturi tüpü veya orifis plakalarıyla basınç farkı yaratılarak uygulanır. Organik madde ve mikro kirleticilerin oksidasyonunda kullanılır

3. Optik kavitasyon: Kavitasyon, yüksek yoğunluklu (lazer) ışık fotonlarının akışkan parçalaması ile üretilir.

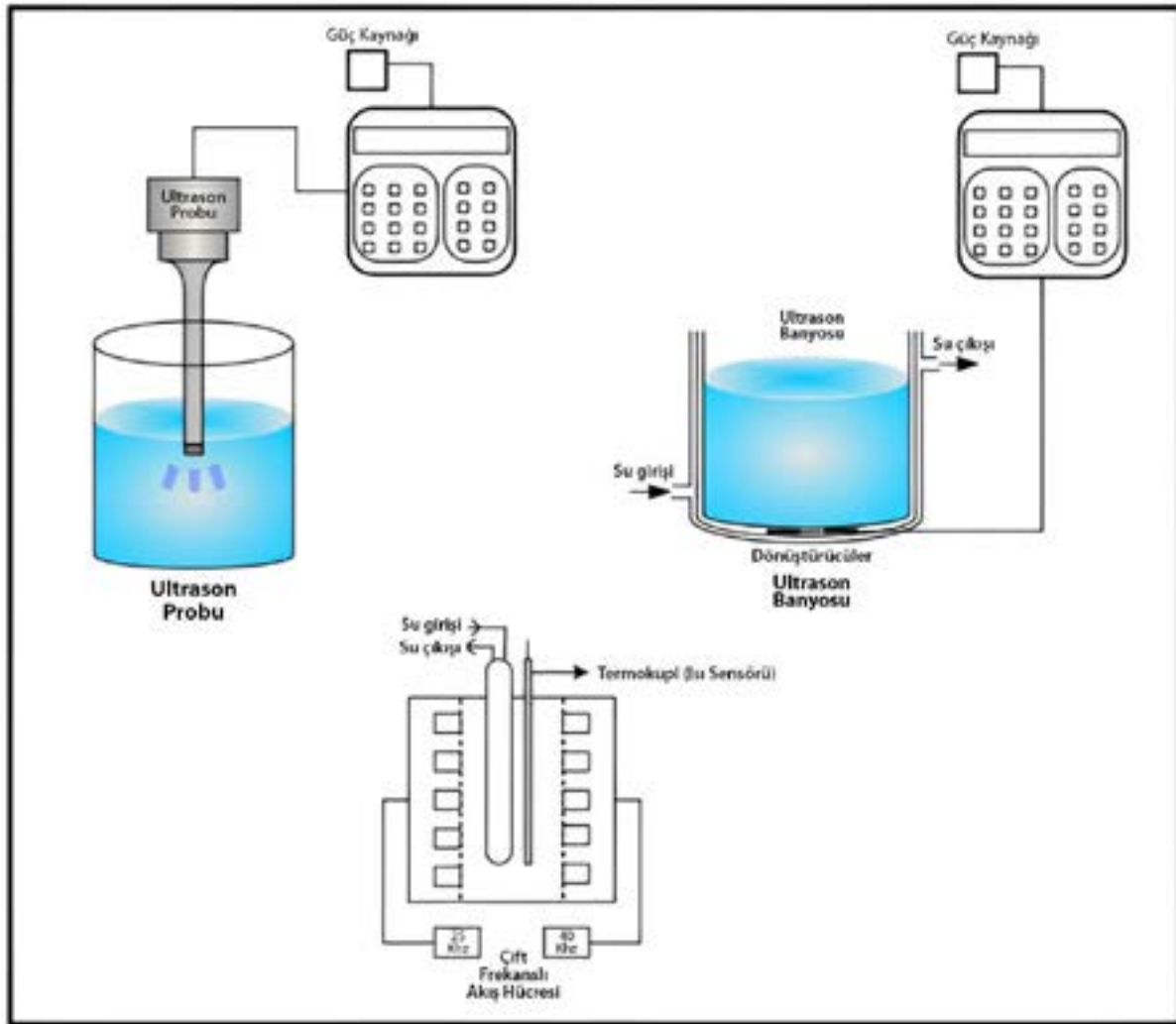
4. Parçacık kavitasyonu: Kavitasyon, bir kabarcık odasında olduğu gibi bir sıvıyı parçalayan protonlar gibi herhangi bir diğer temel parçacık demeti tarafından üretilir.

18.1. Akustik kavitasyon

Akustik kavitasyon, ultrasonların etkisi altında kabarcıkların veya boşlukların büyümesi ve çökmesiyle karakterize edilen bir sıvı ortamındaki fiziksel bir olgudur (2). Genellikle, akustik kavitasyon için 16 kHz ila 100 MHz arasında değişen frekanstaki ses dalgaları kullanılır. Sıvı ortamdaki ultrason dalgaları, sıvının içinde titreşime neden olarak boşlukların veya kabarcıkların oluşmasını teşvik eder. Ultrasonların sürekli yayılması, kabarcıkların genişlemesine ve ardından çökmesine yol açar. Ultrasonun etkisi altında kabarcıkların çökmesi, türbülans, şok dalgaları, mikro jetler vb. gibi çeşitli fiziksel etkiler üretir. Ayrıca, kabarcık çökmesi, sıcak noktalar adı verilen kısa bir süre boyunca sıcaklıkta ve basınçta hızlı bir artışa neden olan aşırı enerji açığa çıkarır.

Çökmenin yoğunluğunu ve reaktör verimi etkileyen önemli parametreler ışınlamanın yoğunluğu, ışınlamanın frekansı, çekirdeklerin başlangıç yarıçapı ve ışınlamanın yoğunluğudur. Cihaza verilen güç ile ortamda dağılan enerji oranı, ultrasonik ekipmanın yoğunluğu olarak tanımlanır. Bu nedenle, ışınlamanın yoğunluğu, sistem güç girişini değiştirerek veya sistemde iki dönüştürücünün birbirine zıt yerleştirildiği iletim tekniği ile değiştirilebilir.

Ultrasonik problarda (Şekil 1), titreşimler probun yüzeyinden çözeltiye doğru her yöne radyal olarak yayılır. Ultrasonik banyo tipi sistemlerde, dönüştürücüler reaktörün altına yerleştirilir, böylece ultrason dalgaları banyonun alt duvarından iletilir. Enerji dağılımını iyileştirmek için çoklu frekanslı veya dönüştürücü ekipman sağlanır.



Şekil 1. Çeşitli sonokavitasyon reaktörleri (4).

İlk olarak, kavitasyonun olumlu etkileri kritik bir yoğunlukta (optimum yoğunluk aralığı 10 ila 300 W/cm²) gerçekleşmeye başlar. Bu, oldukça az miktarda serbest radikalın yaratılmasıyla ortaya çıkan kavitasyon tarafından tetiklenen kimyasal reaksiyonları takip eder. Bu serbest radikal miktarı, sırayla radyasyonun yoğunluğuna bağlı olan kavitasyon olaylarının yoğunluğuna ve miktarına dayanır.

Işınlamanın yoğunluğundaki değişiklik, kavitasyon davranışında önemli bir rol oynar. Bu değişiklik, sisteme güç girişini değiştirerek veya enerji dağılımının artırıldığı birden fazla dönüştürücü sağlayarak yapılabilir. Yoğunluk, sistemin güç girişini (P/V) artırarak artırılırsa, kavitasyon olaylarının sayısında ve kümülatif basınç darbesinde (üretilen boşlukların sayısının tek kabarcık çökme basıncıyla çarpılması) bir artış olur. Bu durumda, salınan basınç enerjisinin büyüklüğü nedeniyle, bozunma oranı daha büyük olacaktır. Enerji girişindeki daha fazla artış, birleşmesine neden olan boşlukların sayısını artırır ve bu da bozunma oranının düşmesine neden olur. Daha düşük bir yoğunlukta, ultrason ekipmanının geçirgenlik alanındaki değişiklik, aynı enerji dağılımının daha geniş bir alanda meydana gelmesi anlamına gelir, bu da daha büyük bir aktif boşluk bölgesi ile artan kavitasyon çıkışıyla

sonuçlanan düzgün bir dağılımla sonuçlanır. Böylece, daha düşük yoğunlukta ultrason ekipmanının geçirgenlik alanındaki değişiklik daha yüksek kavitasyonel verim sağlar.

18.2. Hidrodinamik Kavitasyon

Hidrodinamik kavitasyon, sıvı bir Venturi tüpü gibi bir daralmadan geçtiğinde sıvıda meydana gelen hızlı bir dönüşümdür. Daralma yerine, sıvının doğrusal hızı, basınç düşüşü pahasına önemli ölçüde artar, genellikle sıvının buhar basıncının altına düşer ve kavitasyon kabarcıklarının oluşumuna yol açar. Daraldan sonra, borunun çapı normal değerine döner, sıvının doğrusal hızı düşer ve statik basınç geri kazanılır, bu da boşlukların çökmesiyle sonuçlanır. Kavitasyon ve çökme bölgelerindeki türbülans yoğunluğu, kavitasyonun yoğunluğu üzerinde yüksek bir etkiye sahiptir. Böylece reaktörün geometrik ve işletme koşulları değiştirilerek, arıtılmış ortamda bulunan hedef kirleticilerin bozunma etkileri açısından kavitasyon yoğunluğu optimize edilmektedir (5).

Akış koşullarını kavitasyonun gücüyle ilişkilendirmek için kavitasyon sayısı (C_v) olarak bilinen boyutsal olmayan bir sayı kullanılır:

$$C_v = \frac{P_2 - P_1}{\frac{1}{2} \rho v^2} \quad (1)$$

Burada; P_2 : tamamen geri kazanılmış akış aşağısı basıncı; P_1 : sıvının/ortamın buhar basıncı; ρ : sıvı yoğunluğu ve v : daralmanın boğazındaki sıvının hızıdır.

İdeal olarak, kavitasyonun başlaması $C_v = 1$ 'de gerçekleşir ve önemli kavitasyon etkileri 1'in altındaki C_v değerlerinde meydana gelir. C_v sıfır değerine ulaştığında, süperkavitasyon gerçekleşir. Bu koşulda, kabarcıkların birleşmesi nedeniyle kabarcıkların çökmesinin etkisini önemli ölçüde en aza indiren bir kavitasyon bulutu oluşur.

18.2.1. Hidrodinamik kavitasyonun başlıca avantajları aşağıda verilmiştir (7):

1. Orta derecede titiz koşullar gerektiren reaksiyonlar, hidrodinamik kavitasyonun başlıca faydası olan çevre koşulları altında gerçekleştirilebilir.
2. Kavitasyon üretiminin en ucuz ve en enerji verimli yöntemidir.
3. Kavitasyonel ekipmanın yapımı basittir.
4. Bu tür reaktörler bakımı kolay ve ucuzdur.
5. Bu tür süreçleri ölçeklendirmek oldukça basittir.

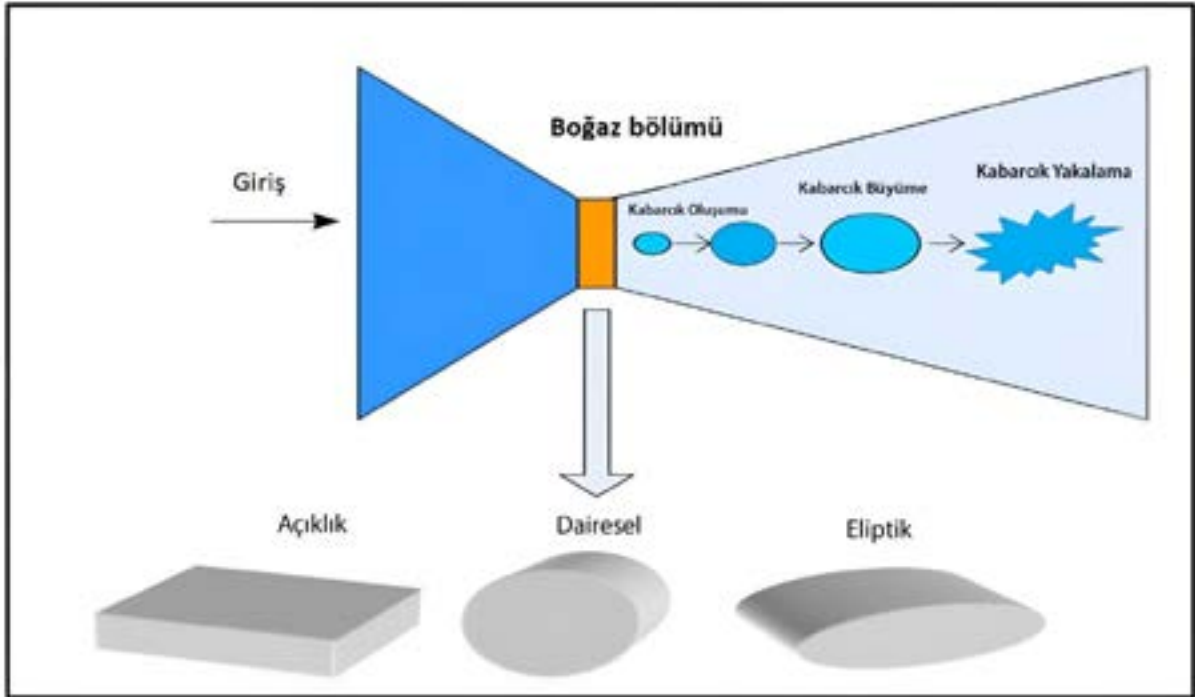
Sıcaklık ve basınç açısından hidrodinamik kavitasyonun akustik kavitasyondan önemli ölçüde daha düşük bir çökme yoğunluğu sağladığı unutulmamalıdır. Ancak, hidrodinamik kavitasyonun endüstride uygulanmasının basitliği ve potansiyeli, onu hem bilimsel çalışmalarda hem de gerçek senaryo uygulamalarında yüksek ilgi çekici hale getirir.

18.2.2. Hidrodinamik kavitasyon için optimum tasarım parametreleri:

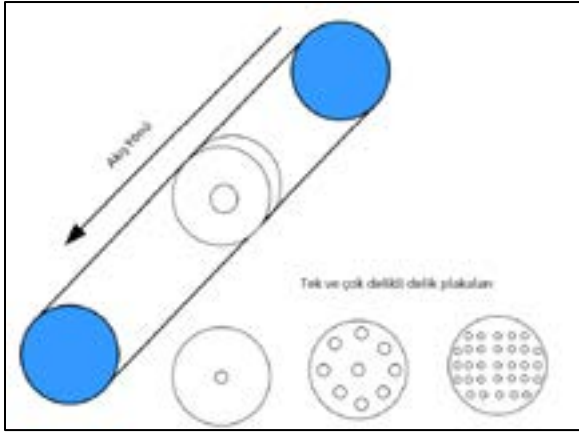
1. Kavitasyon sayısı: Kavitasyon sayısı, kavitasyon arıtma işleminin verimliliğini ölçmek için en önemli parametrelerden biridir. Bu parametre sistem giriş basıncıyla karşılıklı olarak ilişkilidir. Sıvı üzerindeki gerekli basınç, kavitasyon sistemi aracılığıyla hızı artırır. Artan çalışma basınçlarıyla, boğaz boyunca akış hızı artar ve kavitasyon sayısı azalır. Daha düşük kavitasyon sayısı, yüksek basınç girişinin bir sonucu olarak daha fazla boşluk oluşturur ve kirletici bileşiğin maksimum bozunmasına yardımcı olan daha fazla hidroksil radikali ile sonuçlanır (6).

2. Sıvının fiziko-kimyasal özellikleri ve çekirdeklerin başlangıç boyutu: Akustik kavitasyona benzer şekilde, hidrodinamik kavitasyonun bozunma süreci, sıvı buhar basıncı, yoğunluk, viskozite, yüzey gerilimi, sıvıdaki çözünmüş gaz vb. gibi sulu ortamın fiziko-kimyasal özelliklerinden etkilenebilir. Kavitasyon, kohezyon kuvvetleri aşıldığında sıvı bir ortamda gerçekleşir. Bu nedenle, yüksek viskoziteli sıvılar, düşük viskoziteli sıvılardan çok daha düşük bir kavitasyon etkisine sahiptir. Sonuç olarak, su gibi düşük viskoziteli sıvılarda maksimum kavitasyon etkisi elde edilebilir. Newtonyen olmayan sıvılar için, viskozitenin kavitasyon etkinliği üzerindeki etkisi daha da belirgindir. Sıvı ortamın buhar basıncı da kavitasyonun verimliliğini etkiler. Sıvı ortamın buhar basıncındaki artışla birlikte boşluk üretimi artar. Yüksek buhar basıncı ortamdan üretilen boşluklar, yalnızca basit organik bileşikler etkili bir şekilde parçalayabilen daha düşük kavitasyon yoğunluğuna sahiptir. Düşük buhar basıncı ortamı, kalıcı organik bileşikler etkili bir şekilde parçalamak için gereken daha yüksek kavitasyon yoğunluğuna sahip boşluklar oluştururken. Yüksek yüzey gerilimine sahip sıvı ortam, en güçlü kavitasyon etkisine sahiptir. Sıvı ortamdaki kirletici molekülün doğası da hidrodinamik kavitasyonla parçalanmanın verimliliğini etkiler. Kirletici moleküller hidrofobik olduğunda, gaz-su arayüzüne yayılırlar; bu nedenle, boşlukların çökmesine yakındırlar. Bu, kabarcık çökmesi sırasında oluşan •OH radikallerinin doğrudan saldırısıyla sonuçlanır ve böylece parçalanma verimliliğini artırır. Kirletici moleküller hidrofilik ise, moleküller sıvı ortamda kalır ve boşlukların çökmesinden etkilenmez. Radikal türlerinin bu bileşiklere ulaşması için biraz zamana ihtiyacı vardır.

18.2.3. Kavitasyon reaktörü türü: Sıvı bir daralmadan geçirildiğinde hidrodinamik kavitasyon oluşabilir. Daralmadan geçen sıvının kinetik enerjisi ve hızı artar. Aynı zamanda, statik basınç Bernoulli Eşitliğini yerine getirmek için düşer. Kavitasyon, statik basınç sıvının buhar basıncından daha düşük olduğunda meydana gelir. Kavitasyon oluşumu olgusu, bir delik plakasında, Venturi tüpünün boğazında ve yüksek hızlı rotor veya yüksek hızlı homojenizatörün yüzeyine yakın bir yerde gerçekleşebilir. Venturi tabanlı sistemler, kimyasal reaksiyonlar için kavitasyon oluşturmada etkilidir. Venturi arasında, kavitasyon oluşumu Venturi tabanlı hidrodinamik kavitasyon (HK) cihazlarında kararludur ve bu nedenle çoğunlukla su arıtma uygulamalarında tercih edilir.

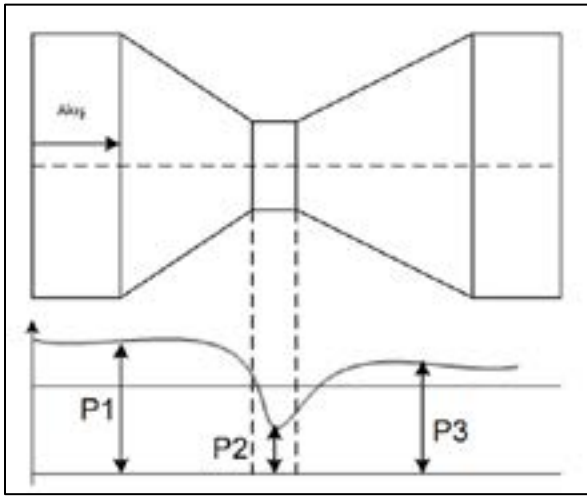


Şekil 2. Venturi tabanlı kavitasyon cihazı (8).



Şekil 3. Farklı tipteki orifis tabanlı HK cihazları (8).

Daralma, bir boğaz biçiminde olabilir (Venturi sistemi, dairesel bir şekle veya eliptik veya yarık tipi gibi başka bir şekle sahip olabilir), yani, Venturinin giriş ve çıkış çaplarına kıyasla çok daha küçük bir çapa sahiptir. Her sistemde (boğaz veya açıklık), küçük iç çaplı bölge, sıvıyı hızlandırmaktan sorumludur ve (Bernoulli Eşitlikine göre) dinamik basınçta etkili bir artış ve buna karşılık gelen statik basınçta kavitasyon kabarcıklarının oluşumuna neden olan bir azalma elde edilmesini sağlar.



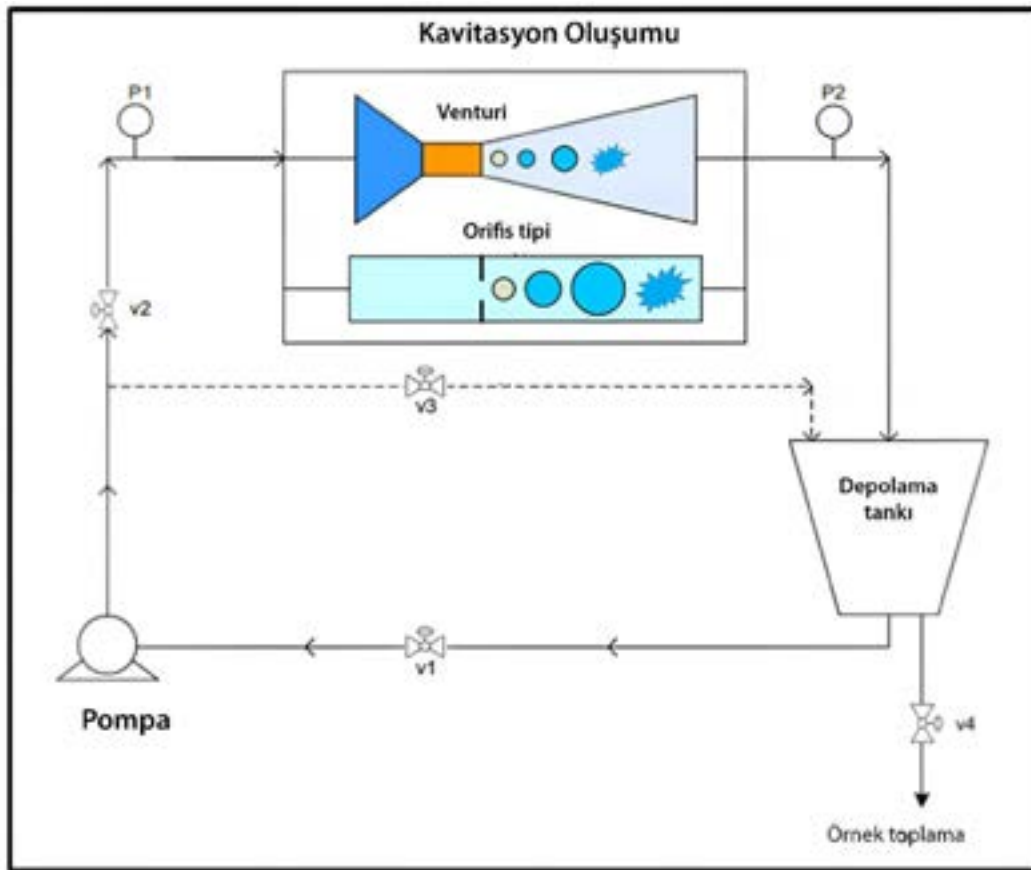
Şekil 4. Ventürideki statik basınç profili (P1; basıncı öncesi, P2; boğaz basıncı, P3; boğazdan sonraki basınç) (9).

Şekil 5'te hidrodinamik kavitasyon reaktörünün şematik bir düzenlemesi gösterilmektedir; burada kavitasyon etkisi oluşturmak için bir Venturi tüpü kullanılmaktadır. Kurulum, bir depolama tankı, bir pompa ve bir kavitasyon cihazı (Venturi tüpü) içeren kapalı bir devreden oluşmaktadır. Pompa deşarjı 2 bölüme ayrılmıştır. Birincil birinci hat bir Venturi veya delikten (kavitasyon cihazı) oluşmaktadır. Basınç göstergesi (P1), Venturi veya deliğin girişine yakın bir yere monte edilmiştir, bir diğeri (P2), Venturi veya delikten çıkış veya deşarj hattına bağlanmıştır. Kavitasyon cihazından geçen akışkan akış hızı, pompanın toplam akış hızı ve bir baypas hattı tarafından düzenlenir. Baypas hattı, pompanın optimum dönüş hızının kullanılmasına ve akışın kavitasyon sistemine istenen akış hızına bölünmesine ve kalan hacmin baypastan geçirilmesine olanak tanır. Ana hattan geçen akış hızı, düzenleme vanaları kullanılarak uygun yerlerde düzenlenir. Baypasın uygulanması esas olarak araştırma amaçlı kullanılır.

Akış hızının regülatörüyle birlikte bir pompanın kullanılmasına izin verir, bu da baypas hattıyla birlikte kavitasyon sayısı açısından kavitasyon koşullarının optimize edilmesine izin verir (doğrudan daralma boyunca oluşan doğrusal hız tarafından hacimsel akış hızından etkilenir). Akış hızı bölünmesi ekonomik olarak uygulanabilir değildir; bu nedenle endüstriyel uygulamada kullanılmaz. Dahası, bu özellik optimize edilmiş kavitasyon sayıları için enerji talebinin yeterli hesaplanması amacıyla araştırma makalelerinde gerçekleştirilen ekonomik analize dahil edilmelidir.

18.3. Optik Kavitasyon

Optik kavitasyon (OK), yüksek güçlü lazer ışınlarının sıvı içinde yoğunlaşarak bir buhar baloncucu (kavitasyon kabarcığı) oluşturması sürecidir. Bu baloncuklar hızla büyüyüp çökerken yerel sıcaklık ve basınçta büyük artışlar meydana gelir, böylece organik kirleticiler parçalanabilir. Geleneksel kavitasyondan farkı; geleneksel kavitasyon mekanik titreşimler, ultrason veya hidrodinamik etkilerle oluşturulurken optik kavitasyon lazer ışını ile doğrudan sıvı içinde gerçekleşir. Optik kavitasyon, atıksu arıtımında ileri oksidasyon süreçleri (AOP) kapsamında değerlendirilir. Optik kavitasyonun avantajları süper yüksek sıcaklıkta (>5000 K) organik moleküllerin hızlı parçalanması, yüksek basınç dalgaları ile mikrokirleticilerin mekanik olarak parçalanması; kimyasal madde eklemeye gerek olmaması ve çok düşük hacimlerde bile etkili olmasıdır. OK temel işlemi ile farmasötik atıklar (ilaç kalıntıları, antibiyotikler), tekstil boya, petrokimyasal bileşenler ve ağır metallerle kompleks oluşturan organik bileşiklerin arıtımında etkin bir verim sağlanmıştır (7).



Şekil 5. Hidrodinamik kavitasyon reaktör (8).

18.3.1. Optik kavitasyon süreci temel olarak şu adımlardan oluşur:

Aşama 1: Lazer Odaklanması: Yüksek güçlü bir lazer ışını (örneğin nanosecond veya femtosecond lazerler) sıvıya odaklanır. Odak noktasında sıvının dielektrik bozulması oluşur ve buhar baloncukları meydana gelir.

Aşama 2: Baloncuk Genişlemesi ve Çökmesi: Baloncuk hızla büyür ve çevresine şok dalgaları yayar. Baloncuk çöktüğünde yerel sıcaklık 5000-10,000 K'ye kadar çıkabilir ve organik moleküller parçalanır.

Aşama 3: Radikal Üretimi ve Kimyasal Reaksiyonlar: Baloncuk çökerken hidroksil, sülfat, hidrojen gibi serbest radikaller oluşur. Bu radikaller organik kirleticileri oksitleyerek zararsız bileşiklere (CO₂, H₂O) dönüştürür.

Optik kavitasyon, atıksu arıtımında yenilikçi ve yüksek verimli bir yöntemdir. Lazer destekli ileri oksidasyon süreçleri, geleneksel kimyasal yöntemlere göre çevre dostudur. Lazer kavitasyon sistemleri, yüksek maliyet nedeniyle henüz yaygın olarak kullanılmamaktadır, ancak ilerleyen yıllarda gelişen lazer teknolojileri ile daha ekonomik hale gelebilir.

18.4. Parçacık Kavitasyonu

Parçacık kavitasyonu, sıvı içinde katı partiküllerin (nano veya mikro ölçekli) kavitasyon kabarcıklarının oluşumunu ve çökmesini etkilemesi ile gerçekleşen özel bir kavitasyon türüdür.

18.4.1. Parçacık Kavitasyonu Mekanizması

1. Kabarcıkların Katı Parçacıklarla Etkileşimi: Katı parçacıklar, sıvı içinde kavitasyon çekirdekleri görevi görerek kabarcık oluşumunu tetikler. Kabarcıklar genellikle parçacık yüzeyinde veya yakınında büyür.

2. Kabarcıkların Çökmesi ve Mikro-Jetlerin Oluşumu: Kabarcıklar çökerken parçacıklara şok dalgaları ve mikro-jetler yönelir. Bu etki, kirleticileri mekanik olarak parçalayabilir.

3. Serbest Radikal Oluşumu: Yüksek sıcaklık ve basınç nedeniyle hidroksil ve sülfat radikalleri oluşur. Bu radikaller organik kirleticileri oksitleyerek daha basit bileşiklere ayırır.

Tablo 1. Parçacık kavitasyonu için kullanılan malzemeler şunlardır (9):

Kimyasal/Malzeme	Görevi	Avantaj
TiO ₂ (Titanyum dioksit)	Fotokatalizör olarak kavitasyonu destekler	Yüksek radikal üretimi
Fe ₃ O ₄ (Manyetit, demir oksit)	Radikal üretimini hızlandırır	Kolay ayrıştırılabilir
Aktif karbon (AK)	Organik kirleticileri adsorbe eder	Yüksek yüzey alanı
Alümina (Al ₂ O ₃)	Kavitasyon kabarcıklarını stabilize eder	Termal ve kimyasal dayanıklılık
Nano-SiO ₂ (Silika nanoparçacıkları)	Reaksiyon kinetiğini artırır	Çevre dostu ve toksik değildir

Parçacık kavitasyonu, atıksu arıtımında reaktif türlerin üretimini artırarak daha yüksek verim sağlar. Nano ve mikro parçacıklar kullanılarak kavitasyon süreci optimize edilebilir. Yeni nesil fotokatalitik ve manyetik partiküller ile sistem verimi artırılabilir. Endüstriyel atık su arıtımında kullanımı artmaktadır ve gelecekte maliyet etkin çözümler sağlanabilir.

18.5. Kavitasyon Hesaplamaları

Kavitasyonun oluşumu ve etkilerinin analiz edilmesi için çeşitli mühendislik hesaplamaları kullanılır. Bunlar arasında kavitasyon sayısı, baloncuk büyüklüğü, baloncuk çökme süresi ve sıcaklık/enerji hesaplamaları yer alır (8).

1. Kavitasyon Sayısı (σ): Kavitasyon olasılığını belirlemek için kullanılan boyutsuz bir parametredir:

$$\sigma = \frac{P_2 - P_v}{\frac{1}{2} \rho v^2} \quad (2)$$

Burada; P_2 : akışkanın aşağı akış basıncı (Pa); P_v : akışkanın buhar basıncı (Pa); ρ : akışkanın yoğunluğu (kg/m^3) ve v : akışkan hızıdır (m/s). $\sigma > 1.0 \rightarrow$ kavitasyon oluşmaz; $0.2 < \sigma < 1.0 \rightarrow$ başlangıç kavitasyon ve $\sigma < 0.2 \rightarrow$ yoğun kavitasyon oluşur.

2. Baloncuk Yarıçapı ve Büyümesi: Kavitasyon baloncuklarının başlangıç yarıçapı (R_0) ve büyümesi Rayleigh-Plesset denklemi ile hesaplanır:

$$R \frac{d^2 R}{dt^2} + \frac{3}{2} \left(\frac{dR}{dt} \right)^2 = \frac{P_\infty - P_v}{\rho} \quad (3)$$

Burada; R : baloncuk yarıçapı (m); P_∞ : çevresel basınç (Pa); P_v : buhar basıncı (Pa); ρ : sıvının yoğunluğu (kg/m^3) ve dR/dt : baloncuk büyüme hızıdır (m/s).

Yaklaşık Baloncuk Yarıçapı:

$$R = \left(\frac{3P_v}{4\pi\sigma} \right)^{1/3} \quad (4)$$

Baloncuk Çökme Süresi: Baloncuk çökmesi sırasında yüksek sıcaklık ve basınç oluşur. Çökme süresi Rayleigh formülü ile hesaplanır:

$$t_c = 0.915 R_0 \sqrt{\frac{\rho}{P_\infty - P_v}} \quad (5)$$

Burada; t_c : baloncuk çökme süresi (s); R_0 : başlangıç ve baloncuk yarıçapıdır (m).

Baloncuk İç Basıncı: Baloncuk içinde oluşan basınç, Laplace denklemi ile hesaplanır:

$$P_b = P_v + \frac{2\sigma}{R} \quad (6)$$

Burada; σ : yüzey gerilimi (N/m); R: baloncuk yarıçapı (m) ve P_b : baloncuk iç basıncıdır(Pa).

5. Baloncuk İç Sıcaklığı (T_c): Baloncuk çökmesi sırasında sıcaklık artışı aşağıdaki formülle tahmin edilir:

$$T_c = T_0 \left(\frac{P_b}{P_0} \right)^{(\gamma-1)/\gamma} \quad (7)$$

Burada; T_0 : başlangıç sıcaklığı (K); P_0 : ortam basıncı (Pa); P_b : baloncuk iç basıncı (Pa) ve γ : politripik katsayısıdır (yaklaşık 1.33).

18.6. Kaviteasyona Dayalı İleri Oksidasyon Prosesleri (KAV-İOP'ler)

İleri oksidasyon prosesler (İOP), son birkaç on yılda organik kirleticilerin giderilmesinde önemli bir potansiyel göstermiştir. İOP'ler, kirleticileri parçalamak için hidroksil radikalleri ($HO\bullet$) gibi güçlü oksitleyici türleri içeren bir teknik sınıfı olarak tanımlanır. Kirleticilerin arıtımı konusunda yüksek bir kapasiteye sahip olan $HO\bullet$, İOP'lerin çoğunda üretilir ve kullanılır. Geleneksel ve biyolojik su arıtma teknolojilerine karşı direnç gösteren refrakter (dayanıklı) organik molekülleri bile ayrıştırmak veya mineralize etmek için çeşitli İOP türleri araştırılmıştır. Etkili arıtma teknolojileri olarak İOP'ler, kirleticinin özelliklerine, atık su kaynağına, su yapısına, pH'a vb. bağlı olarak tek bir arıtma işlemi olarak uygulanabilir veya geleneksel arıtma şemalarına dahil edilebilir. Laboratuvar ölçekli deneylerde gösterilen yüksek verimliliğe rağmen, İOP'ler endüstriyel ölçekte sınırlı kullanım bulmuştur; bunun başlıca nedeni, arıtmaların yüksek maliyeti ve bakımındır.

Kaviteasyonun bu etkisi, genellikle atık su arıtma teknolojilerinde kullanılır çünkü bakteri kültürlerinin bozulmasını, kalıcı organik bileşiklerin ayrışmasını ve su moleküllerinin $H\bullet$, $HO\bullet$, $HO_2\bullet$, $HOO\bullet$ dahil olmak üzere çeşitli radikal türlerine ayrışmasını sağlar. Üretilen radikaller, yüksek redoks potansiyelleri nedeniyle son derece kararsız ve reaktiftir. Organik kirleticiler ile bu reaktif radikaller arasındaki reaksiyon son derece hızlı ve seçici değildir, esas olarak radikallerin üretim verimi ve radikaller ile kirleticiler arasındaki kütle transfer süreçleri tarafından kontrol edilir. Kaviteasyon, içme suyu, yeraltı suyu ve endüstriyel atık sularındaki organik kirleticilerin bozunmasında etkilidir. Tek başına uygulandığında, kaviteasyonun genellikle %20 ila %50 arasında değişen düşük bir bozunma oranı sağlamaktadır. Karşılaştırıldığında, kaviteasyon hidrojen peroksit, ozon ve/veya perokson ile birleştirildiğinde yüksek bozunma oranları elde edilmiş ve genellikle %100 giderme verimliliği sağlanabilir.

$$U_v = \sqrt{\frac{2W}{C}} = \sqrt{\frac{2 \times 2.4 \times 10^6}{4.7}} = 1010V$$

1.7. Kaviteasyon Arıtım Tasarım Örnekleri

Örnek 1.

Ses frekansı 5×10^{10} Hz ve su içerisindeki ses hızı 1,48 mm/ μ s ise sudan geçen ses dalgasının dalga boyunu hesaplayınız.

Çözüm:

Ses dalga boyu:

$$\lambda = \frac{c}{f} = \frac{1.48 \times 10^3}{5 \times 10^{10}} = 29.6 \text{ nm}$$

Örnek 2. Görünür ışık spektrumunun en uzun ($\lambda=750 \text{ nm}$) ve en kısa ($\lambda=380$) dalgalarına karşılık gelen fotonların enerjisini belirleyiniz. $h=4.13 \times 10^{-15} \text{ eVs}$ ve $c_i=3 \times 10^8 \text{ m/s}$

Çözüm:

Foton enerjisi:

$$E = \frac{hc_i}{\lambda}$$

En kısa ve en uzun dalga boyu için foton enerjisi:

$$E_{380} = \frac{4.13 \times 10^{-15} \times 3 \times 10^8}{380 \times 10^{-9}} = 3.26 \text{ eV}$$

$$E_{750} = \frac{4.13 \times 10^{-15} \times 3 \times 10^8}{750 \times 10^{-9}} = 1.65 \text{ eV}$$

Örnek 3.

Çapı $d=5 \text{ cm}$ olan ultrasonik dönüştürücü, damıtılmış suyla doldurulmuş silindirik reaktörün tabanına takılır ve 3 mm dalga boyunda ses dalgaları üretir. Ses hızı $c=1484 \text{ m/s}$, ses parçacığı hızı $v=0,5 \text{ mm/s}$ ve su yoğunluğu 1000 kg/m^3 ise, dönüştürücüden hangi uzaklıkta ultrasonun (US) maksimum basıncı gözlenir ve üretilen US'nin gücü nedir?

Çözüm:

Ultrasound frekansı:

$$f = \frac{c}{\lambda} = \frac{1484}{3 \times 10^{-3}} = 495 \text{ kHz}$$

Transdüserden reaktör yakınına kadar olan ve US basıncının maksimum tepe noktasının olduğu mesafe, aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanabilir:

$$N = \frac{d^2 f}{4c} = \frac{0.05^2 \times 495 \times 10^3}{4 \times 1484} = 0.208 \text{ m} = 20.8 \text{ cm}$$

Ses şiddeti (akustik şiddeti, I_a , W/m^2) i, akustik alanın noktadaki gücünü (P , W) ifade eden değerdir

$$I = \frac{P}{A} = \frac{pv}{2} = \frac{pcv^2}{2}; \text{ böylece } P = \frac{Apcv^2}{2} = \frac{0.00196 \times 1000 \times 1484 \times 0.0005^2}{2} = 0.54 \text{ W}$$

burada A , dalga yayılım yönüne dik birim alandır. Bizim durumumuzda, US dalgası 5 cm çapındaki reaktörden yayılır; bu nedenle $A=\pi r^2=3.14 \times 0.025^2=0.00196 \text{ m}^2$

Örnek 4.

Bir metal kaplama tesisinden kaynaklanan atıksu, yüksek seviyede çözünmüş organik madde (ÇOM) ve ağır metaller içermektedir. Geleneksel yöntemler bu kirleticileri yeterince giderememektedir. Bu nedenle hidrodinamik kavitasyon kullanılarak atıksu arıtımı planlanmaktadır. Hedef, atık sudaki ÇOM seviyesini 1000 mg/L'den 100 mg/L'ye düşürmek ve ağır metal konsantrasyonlarını belirlenen sınır değerlerin altına indirmektir. Atıksu debisi: 500 m³/gün; Başlangıç KOİ konsantrasyonu: 1000 mg/L; Hedef KOİ konsantrasyonu: 100 mg/L; Başlangıç Ağır Metal Konsantrasyonları: Cr(VI): 25 mg/L → Hedef: < 0.1 mg/L; Pb²⁺: 10 mg/L → Hedef: < 0.5 mg/L; Kavitasyon sisteminde uygulanan basınç farkı (ΔP): 5 bar; Kavitasyon verimi (η): %75; Enerji tüketimi: 50 kWh/m³ ; Gerekli süre: 30 dakika/döngü; Hidrodinamik kavitasyon reaktörünün hacmi: 2 m³; Reaktörde kullanılan enerji verimliliği: 80%. $k = 0.1 \text{ dak}^{-1}$.

Çözüm:

KOİ giderimi için gerekli süre:

$$KOİ_t = KOİ_0 e^{-kt}; 100 = 1000 e^{-0.1t} \rightarrow t = 23.03 \text{ dak}$$

Ağır metal giderim verimlerinin hesaplanması:

$$\eta_{Cr} = 1 - e^{-0.15t}; \eta_{Pb} = 1 - e^{-0.08t}$$

Günlük toplam enerji tüketimi:

$$E_{\text{toplam}} = Q \times E_{\text{birim}} = 500 \text{ m}^3/\text{gün} \times 50 \text{ kWh/m}^3 = 25000 \text{ kWh/gün}$$

Her döngü süresi 30 dakika olduğuna göre, reaktör günlük kaç kez çalıştırılmalıdır?

$$N_{\text{döngü}} = \frac{Q}{V_{\text{reaktör}}} = \frac{500}{2} = 250 \text{ döngü/gün}$$

Kavitasyon reaktörünün verimliliği:

$$E_{\text{çıkış}} = E_{\text{toplam}} \times 0.80 = 25000 \times 0.80 = 20000 \text{ kWh/gün}$$

Örnek 5.

Bir kimya fabrikasından kaynaklanan atıksu, yüksek fenol konsantrasyonu içermektedir. Fenol, biyolojik olarak parçalanması zor olan toksik bir bileşiktir. Hidrodinamik kavitasyon kullanılarak fenolün ileri oksidasyon yoluyla parçalanması hedeflenmektedir. Atık sudaki fenol konsantrasyonu başlangıçta 500 mg/L'dir ve 50 mg/L seviyesine düşürülmesi gerekmektedir.

Çözüm:

Oksidasyon sürecinde hidroksil radikalleri ($\bullet\text{OH}$) oluşarak fenolü parçalar. Bu süreç birinci dereceden reaksiyon kinetiğine göre işlemektedir:

$$C_t = C_0 e^{-kt}$$

Burada: $k=0.12 \text{ dak}^{-1}$; $Q: 200 \text{ m}^3/\text{gün}$; $V= 1.5 \text{ m}^3$; $(\Delta P): 6 \text{ bar}$; $E_K=\%70$; enerji tüketimi: 60 kWh/m^3 ; her bir döngü süresi: 20 dakikadır.

$$\ln C_t = \ln C_0 - kt \rightarrow t = 19.19 \text{ dak}$$

Günlük toplam enerji tüketimi: $12,000 \text{ kWh/gün}$; Reaktörün günlük çalışması gereken siklus sayısı: 133 siklus/gün ; Kavitasyon sisteminin efektif enerji kullanımı: $8,400 \text{ kWh/gün}$ (Verimlilik $\%70$).

Sonuç olarak, hidrodinamik kavitasyon ile fenol giderimi etkili bir ileri oksidasyon yöntemi olarak kullanılabilir. Ek olarak, hidrojen peroksit (H_2O_2) veya Fenton prosesi ile desteklenerek daha yüksek verimler elde edilebilir.

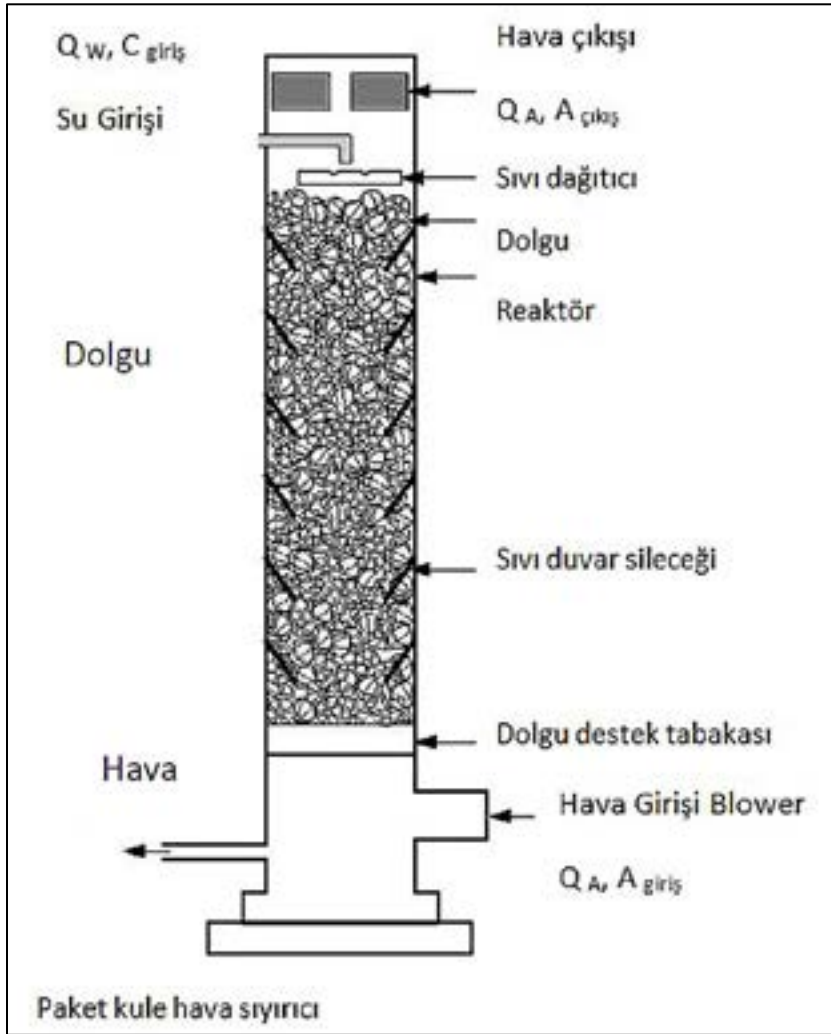
Referanslar

1. Agarkoti, C., Thanekar, P. D., & Gogate, P. R. (2021). Cavitation based treatment of industrial wastewater: A critical review focusing on mechanisms, design aspects, operating conditions and application to real effluents. *Journal of Environmental Management*, 300, 113786. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113786>
2. Darandale, G. R., Jadhav, M. V., Warade, A. R., & Hakke, V. S. (2023). Hydrodynamic cavitation a novel approach in wastewater treatment: A review. *Materials Today: Proceedings*, 960–968. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.02.123>
3. Fedorov, K., Cako, E., Dinesh, K., Soltani, C. R. D., Wang, Z., Khan, J. A., & Boczkaj, G. (2022). Cavitation based process for water and wastewater treatment. In *The Handbook of Environmental Chemistry*. Springer. https://doi.org/10.1007/978_2022_866
4. Khaire, C., & Salunke, P. P. J. (2016). Cavitation process a new tool for waste water treatment. *IJSTE - International Journal of Science Technology & Engineering*, 3(4). <https://doi.org/10.5281/zenodo.1093310> (varsa)
5. Mancuso, G., Langone, M., Maggio, R. D., Toscano, A., & Andreottola, G. (2022). *Bioremediation Journal*, 26(1). <https://doi.org/10.1080/10889868.2021.1900055>
6. Patil, Y., Sonawane, S. H., Shyam, P., Sun, X., & Manickam, S. (2023). Ultrasonics Sonochemistry. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2023.106454>
7. Song, Y., Hou, R., Zhang, W., & Liu, J. (2022). Hydrodynamic cavitation as an efficient water treatment method for various sewage: A review. *Water Science & Technology*, 86(2), 302–320. <https://doi.org/10.2166/wst.2022.192>
8. Szaja, A., Montusiewicz, A., Lebiocka, M., & Skrzpiec, J. (2023). An application of orifice hydrodynamic cavitation reactor for tertiary treatment of wastewater treatment plant effluents. *Advances in Science and Technology Research Journal*, 17(6), 98–107. <https://doi.org/10.12913/22998624/173980>
9. Wilson, I., Bhatnagar, I., Siddiqui, N. A., & Varadharajan, S. (2021). Hydrodynamic cavitation in wastewater treatment. *Advances in Sustainable Development*, 101–114.

19. HAVA SIYIRMA

Çevre Mühendisliği uygulamalarında su içerisinde bulunan bazı kirleticiler daha uçucu formlara dönüştürülerek hava yardımıyla su ortamından uzaklaştırılır. Hava sıyırma temel işleminde arıtma verimi, pH ve sıcaklığın artırılması ile verimli hale getirilebilir. NH_3 , H_2S , HAc , UOB (Uçucu Organik Bileşik) gibi uçucu özellik taşıyan kirleticilerin hava sıyırma temel işlemi ile sudan uzaklaştırılarak geri kazanılmaları mümkündür (1).

Uçucu organik bileşikler (UOB'ler) atık sudan uzaklaştırmak için uygun maliyetli bir temel işlemdir. Düşük konsantrasyonlarda (<200 mg/L) en etkilidir. Havalandırma kolonleri basit ve oldukça ucuzdur ve yaygın olarak UOB içeren yeraltı suları için kullanılabilir (4).

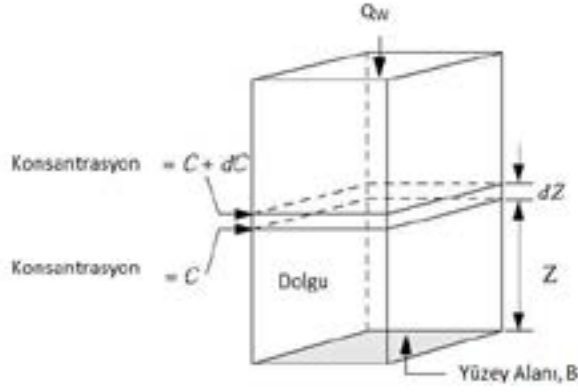


Şekil 1.Hava sıyırma kolonu (4).

Kolon için bir kütle dengesi denklemi, sudan uzaklaştırılan kirletici maddenin kütlesinin havaya eklenen kütleyle eşitlenmesiyle yazılabilir (7):

$$Q_s [C_{giriş} - C_{çıkış}] = Q_g [G_{çıkış} - G_{giriş}] \quad (1)$$

Burada; Q_s : su debisi (m^3/s); C : sudaki kirletici madde (kmol/m^3); Q_g : hava akış hızı (m^3/s) ve G : havadaki kirletici madde konsantrasyonudur (kmol/m^3).



Şekil 2. Sıyırma kolon kesiti

Bir tasarım denklemi geliştirmek için sıyırma kolonunun bir bölümü seçilir. Kesitin yüzey alanı B ve diferansiyel kalınlığı dZ 'dir. Kolondaki ambalajın yüksekliği aşağıdaki formüller kullanılarak hesaplanır:

$$L = \frac{B}{(\rho_s Q_s)} \quad (2)$$

$$HTU = \frac{L}{(M_w K_{La})} \quad (3)$$

$$R = H' \left(\frac{Q_g}{Q_s} \right) \quad (4)$$

$$z = NTU \times HTU \quad (5)$$

Burada; L: sıvı yükleme hızı; HTU: transfer ünitesinin yüksekliği; K_{La} : toplam kütle aktarımı; M_w : suyun molar yoğunluğu; R: sıyırma faktörü ve NTU: Transfer ünitesi sayısıdır.

$$NTU = \left(\frac{R}{R-1} \right) \ln \left[\frac{(C_{giriş} - C_{çıkış})(R-1) + 1}{R} \right] \quad (6)$$

Hava Sıyırma havanın dolgulu yataktan geçirilmesiyle uçucu maddelerin daha hızlı sudan uzaklaşmasına neden olur. Elek tepsi ve paket dolgulu kolon sistemi olmak üzere 2 tip hava sıyırıcı mevcuttur. Yaygın olarak kolon sistemi kullanılmaktadır. Farklı dolgu (çelik, plastik veya seramik vb.) içeren kolondan hava kolonun üst kısmından geçirilir ve su kolonun alt kısmından beslenir. Atıksu içerisinde kirleticilerin uçuculuk ve yarı uçuculuk özelliği taşıması gerekmektedir, bu temel işlemin verimliliği kirletici maddenin uçuculuğuyla sınırlıdır (12).

Tablo 1. Sudaki bazı uçucu organik bileşikler (4, 2)

UOB-Bileşik	Alıcı ortam	Kaynak
Benzen	Yeraltı suyu-atıksular	Gaz sızıntıları-Endüstri
Toluene-Ksilen	Yeraltı suyu	Gaz sızıntıları
Trikloretilen		Çözücü sızıntıları
Trihalometan	Atıksular	Su arıtımında klorlama/ozonlama
Vinilklorür	Atıksular	Plastik üretimi
Karbon tetraklorür	Yeraltı suları	Çözücü sızıntıları
Naftalen	Yeraltı suları	Dizel sızıntıları
Aseton	Atıksular-yeraltı suları	Çözücü sızıntıları
Metilsobütilketon	Yeraltı suları	Gaz sızıntıları
Klorobenzen	Atıksular-kaynak suları	Proses sızıntıları-çözücü sızıntıları

Sıyırma prosesinde Henry Yasası sabitinin etkisi önemlidir. Henry Yasası, uçuculuk gibi, bir bileşiğin dengede sıvıdan gaza geçme eğilimini açıklar. Henry Yasası sabiti ise sıvı fazda ve gaz fazında denge halindeki kirletici maddenin oranıdır, sabit arttıkça genellikle eğilim de artar. Gaz ve su fazları arasındaki temel prensip kütle değişimi (6);

$$H_e = \frac{C_g}{C_s} \quad (10)$$

Burada; H_e : boyutsuz Henry sabiti; C_g : gazdaki konsantrasyonu (mol/m^3) ve C_s : sudaki konsantrasyondur (mol/m^3).

$$\frac{P}{C_s} = H_e \quad (11)$$

Burada; P : kısmi gaz basıncıdır (atm).

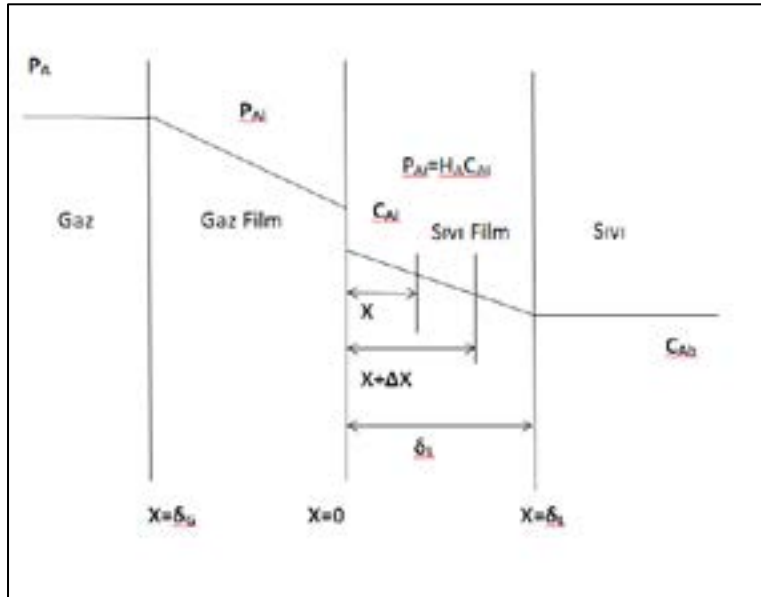
$$H' = H/RT \quad (12)$$

Burada; R : gaz sabiti ($=8.206 \times 10^{-5} \text{ atm m}^3/\text{mol } ^\circ\text{K}$) ve T : mutlak sıcaklıktır ($^\circ\text{K}$).

Tablo 2. Seçilen türler için Henry yasası sabitleri (4).

Türler	Formül	K_H (M atm ⁻¹)	H_g (atm M ⁻¹)	Sıcaklık °C
Amonyak	NH ₃	62	0.016	25
Benzen	C ₆ H ₆	0.18	5.6	20
Benzo(a)piren	C ₂₀ H ₁₂	2040	4.9x10 ⁻⁴	20
Karbondioksit ^a	CO ₂	0.034	29	25
Karbonmonoksit	CO	0.0010	1000	20
Kloroform	CHCl ₃	0.31	3.2	20
Etilbenzen	C ₈ H ₁₀	0.11	9.1	20
Formaldehit	HCHO	6300	1.6x10 ⁻⁴	25
Hidrojen sülfid ^a	H ₂ S	0.115	8.7	20
Metan	CH ₄	0.0015	670	20
Naftalen	C ₁₀ H ₈	2.2	0.45	20
Nitrik asit	HNO ₃	2.1x10 ³	4.8x10 ⁻⁶	25
Azot	N ₂	0.00067	1500	20
Oksijen	O ₂	0.00138	720	20
Fenol	C ₆ H ₆ O	2200	4.5x10 ⁻⁴	20
Sülfür Dioksit ^a	SO ₂	1.24	0.81	25
Tetrakloretilen	C ₂ Cl ₄	0.083	12	20
Toluen	C ₇ H ₈	0.15	6.7	20
1,1,1-Trikloreten	C ₂ H ₃ Cl ₃	0.055	18	20
Trikloretillen	C ₂ HCl ₃	0.11	9.1	20

Sıvı ve gaz arasındaki kütle aktarımı, su-gaz ara yüzeyindeki ince filmlerden difüzyonla sınırlıdır (İki film teorisi).



Şekil 3. İki Film Teori kavramı (4).

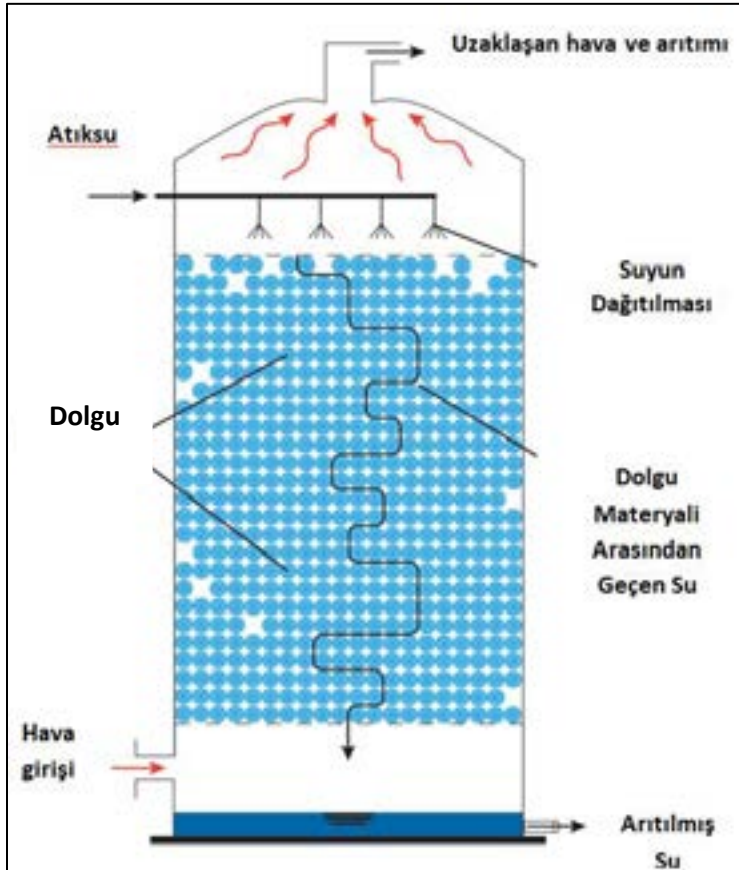
$$\text{Kütle transfer hızı} = \frac{dm}{dt} = -D_w A \left[\frac{C_A/H' - C_w}{\delta_w} \right] \quad (13)$$

Burada; M: kütle; δ_w : sıvı film kalınlığı; D_w : su için moleküler difüzyon katsayısı ve A: hava ve su arasında ara faz alanıdır.

Hava sıyırıcıdan geçen hava/su oranı, verimliliğin belirlenmesinde son derece önemlidir. Kirleticinin konsantrasyonuna ve fiziksel özelliklerine bağlıdır. Gerekli oranı belirlemek için Henry sabiti ile ilişkisi $G/S = 16.000.H_e$ olarak belirlenmiştir. Düşük konsantrasyonlarda (0,5 ppb'nin altında) sıyırma işlemi zorlaşır. Yüksek konsantrasyonlar (100 ppm'nin üzerinde) de sorunlara neden olur (8).

Suyun hava sıyırıcıdan veya havalandırma tankından akışı, cihazın boyutuna ve içinden geçen suyun hızına bağlı olarak yalnızca birkaç dakika sürebilir. Bununla birlikte, bir yeraltı suyu kirleticisi arıtımında birkaç aydan birkaç yıla kadar sürebilir. Aşağıdaki durumlarda hava sıyırma işleminde daha uzun alıkonma süresine ihtiyaç vardır (3, 5);

1. Kirleticisi konsantrasyonları yüksektir veya çözünmüş kirleticilerin kaynağı tamamen giderilmemiştir.
2. Arıtılması gereken su miktarı fazladır.
3. Yeraltı suyu hızlı bir şekilde pompalanamaz.
4. Ambalaj üzerinde mineral birikintileri veya yosun oluşması
5. Paketli kolonlu hava sıyırıcı malzemenin sık sık çıkarılması gerekir.



Şekil 3. Hava sıyırma kolonu (4).

0 ve z arasında kütle dengesi;

$$Kütle_{giriş} = Kütle_{çıkış} \quad (14a)$$

$$Q_w C(z) + Q_a G_{giriş} = Q_w C_{çıkış} + Q_a G(z) \quad (14b)$$

$G_{\text{giriş}}=0$ olduğunu kabul edersek;

$$G(z) = \frac{Q_w}{Q_a} (C(z) - C_{\text{çıkış}}) \quad (15)$$

Tüm hava sıyırıcı için;

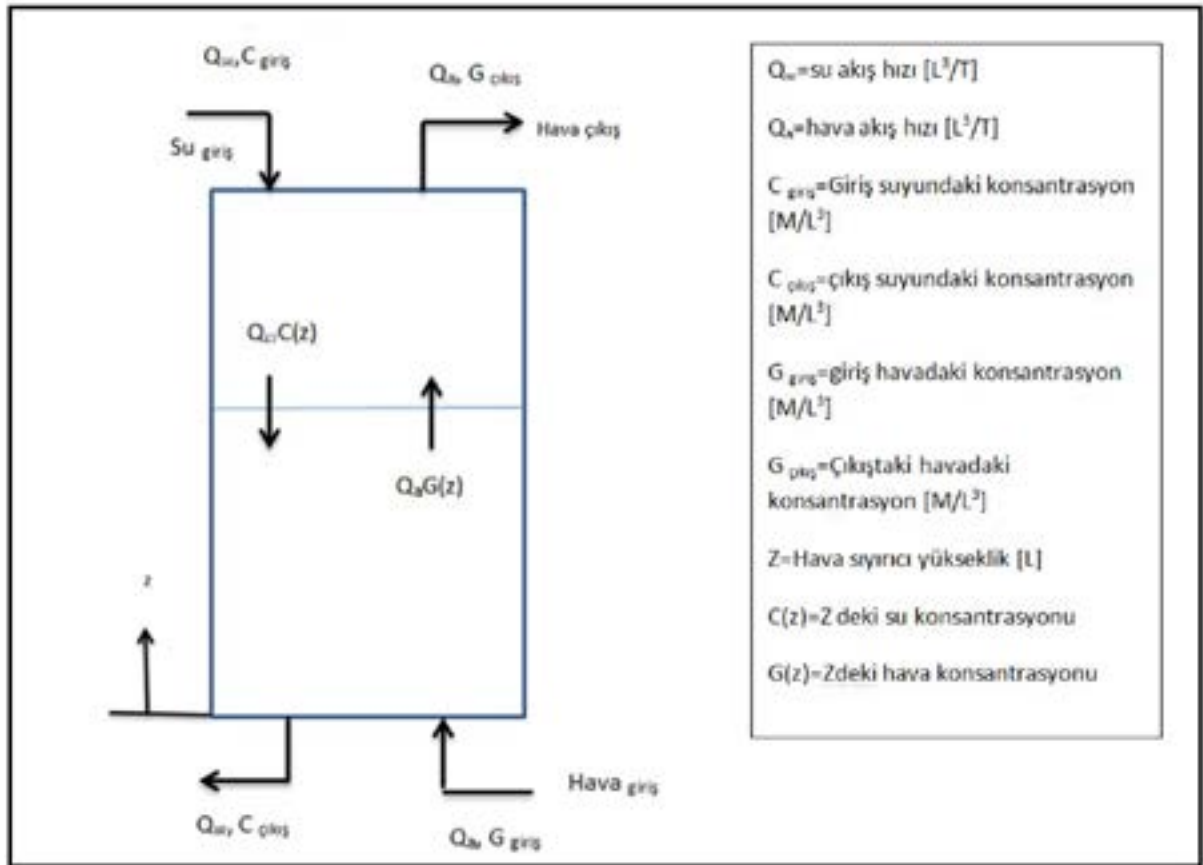
$$G_{\text{çıkış}} = (Q_w/Q_a)(C_{\text{giriş}} - C_{\text{çıkış}}) \quad (16)$$

Henry yasası ile dengede;

$$G_{\text{çıkış}} = H' C_{\text{giriş}} = \frac{Q_w}{Q_a} (C_{\text{giriş}} - C_{\text{çıkış}}) \quad (17)$$

Minimum hava/su akış hızı oranını tanımlar;

$$\left(\frac{Q_a}{Q_w}\right)_{\min} = \frac{C_{\text{giriş}} - C_{\text{çıkış}}}{H' C_{\text{giriş}}} \sim \frac{1}{H'} \quad (18)$$



Şekil 4. Sıyırma kolonunda kütle denklği (3).

$$\begin{aligned} \text{Sıyırma faktörü, } S &\equiv \frac{Q_a}{Q_w} H' \\ &= \text{Yüksek verimli sıyırma için gereken minimum hava} \\ &\quad \text{/su oranlarının sayısı} \end{aligned} \quad (19)$$

Sıyırma kolonu z yüksekliği, Δz diferansiyel elementel yüksekliği için kütle dengesi:

$$QC(z + \Delta z) - QC(z) = \frac{dm'}{dt} a \Delta V \quad (20)$$

Burada; dm'/dt : hava-su arayüzeyinde birim alandan geçen kütle akışı; a : kolonun birim hacmi için arayüzey alanı (L^2/L^3); ΔV : diferansiyel elementel hacim [L^3] ve A_T : kolon alanıdır [L^2]

Sıvı ince film teorisinden:

$$\frac{dm'}{dt} = -D_w \frac{\frac{G(z)}{H'} - C(z)}{\delta_w} = \frac{D_w}{\delta_w} (C(z) - C_{eq}(z)) = K_L (C(z) - C_{eq}(z)) \quad (21)$$

Burada; K_L : sıvı faz kütle transfer katsayısı (piston hız) [L/T] ve C_{eq} : gaz konsantrasyonu dengede su konsantrasyonudur (G/H')

Kütle Dengesi;

$$Q_w C(z + \Delta z) - Q_w C(z) = K_L (C(z) - C_{eq}(z)) a A, \Delta z \quad (22)$$

$$\frac{Q_w}{A, K_L a} \frac{c(z + \Delta z) - c(z)}{\Delta z} = c(z) - c_{eq}(z) \quad (23)$$

$$\Delta z \longrightarrow 0 \quad \frac{Q_w}{A_T K_L a} \frac{dc}{dz} = c(z) - c_{eq}(z) \quad (24)$$

$$\frac{Q_w}{A_T K_L a} \int_{C_{giriş}}^{C_{giriş}} \frac{dc}{c - c_{eq}} = \int_0^L dz = L, \text{ kule yükseklik} \quad (25)$$

Çözmek için, c fonksiyon olarak C_{eq} ;

$$G(z) = \frac{Q_w}{Q_a} (c(z) - C_{çıkış}) \quad (26)$$

$$C_{eq}(z) = \frac{G(z)}{H'} = \frac{(Q_w/Q_a)(c(z) - C_{çıkış})}{H'} \quad (27)$$

$$\begin{aligned} L &= \frac{Q_w}{A_T K_L a} \int_{C_{çıkış}}^{C_{giriş}} \frac{dc}{c - \left(\frac{Q_w}{Q_a} \right) + (c - C_{çıkış})/H'} \\ &= \frac{Q_w}{A_T K_L a} \int_{C_{çıkış}}^{C_{giriş}} \frac{dc}{c \left[1 - \left(\frac{Q_w}{Q_a} \right) / H' \right] + C_{çıkış} \left(\left(\frac{Q_w}{Q_a} \right) / H' \right)} \\ &= \frac{Q_w}{A_T K_L a} \left[\frac{1}{1 - (Q_w/Q_a)/H'} \right] \ln \left[c \left(1 - \frac{Q_w}{Q_a} / H' \right) + C_{çıkış} \frac{Q_w}{Q_a} \frac{1}{H'} \right]_{C_{çıkış}}^{C_{giriş}} \quad (28) \end{aligned}$$

$$L = \frac{Q_w}{A_T K_L a} \left[\frac{1}{1 - (Q_w/Q_a)/H'} \right] \ln \left[\frac{C_{giriş} + (C_{çıkış} - C_{giriş}) (Q_w/Q_a)/H'}{C_{çıkış}} \right] \quad (29)$$

$$S = (Q_w/Q_a)H' = \text{sıyırma faktörü}$$

$$L = \frac{Q_w}{A_T K_L a} \left(\frac{S}{S-1} \right) \ln \left[\frac{1 + (C_{\text{giriş}}/C_{\text{çıkış}})(S-1)}{S} \right] \quad (30)$$

Tasarım açısından sıyırma kolonsi, bir transfer ünitesi birimidir.

$$L = \text{HTU} \cdot \text{NTU} \quad (31)$$

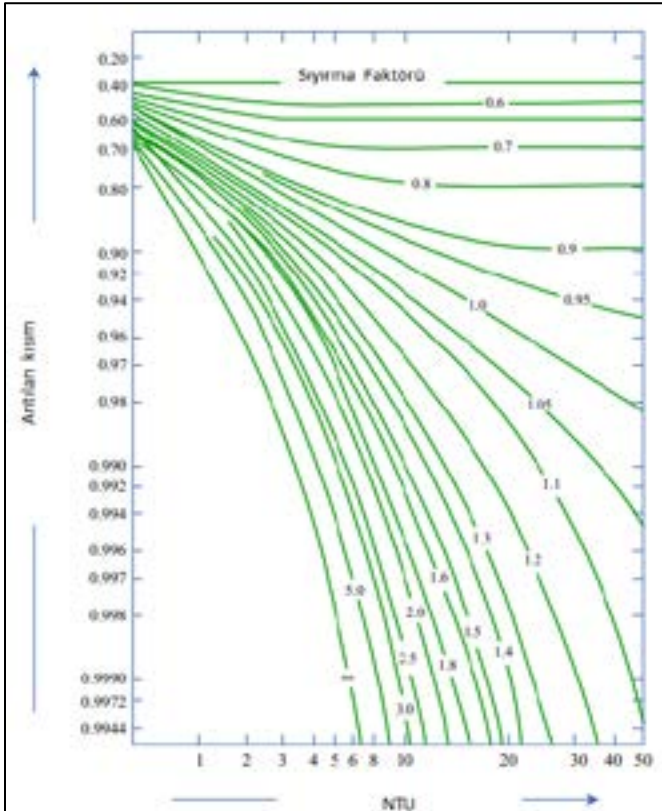
Burada; HTU: yükseklik transfer birimidir $\left(\frac{Q_w}{A_T K_L a} \right)$.

Genel olarak: $\frac{Q_w}{A_T} < 20 \frac{\text{gpm}}{\text{ft}^2} = 0.014 \frac{\text{m}}{\text{s' dir}}$.

$K_L a = 0.01-0.05 \text{ s}^{-1}$ UOB için

$$\frac{Q_w}{A_T} = 20 \frac{\text{gpm}}{\text{ft}^2} \quad (32)$$

$$\text{NTU} = \text{transfer birim sayısı} = \frac{S}{S-1} \ln \left[\frac{C_{\text{giriş}}}{C_{\text{çıkış}}} \left(\frac{S-1}{S} \right) + \frac{1}{S} \right] \quad (33)$$



Şekil 5. Sıyırma Faktörü Hesaplanması (4).

Hava sıyırma prosesi Henry Yasası prensibine dayanır. Bu yasa, gazların sıvılardaki çözünürlüğünün basınca bağlı olduğunu ifade eder. Hava/su temas alanı artırıldığında, uçucu bileşiklerin gaz fazına geçiş hızlanır.

Tablo 3. Hava sıyırma kolonlarının tasarımında parametreler (9, 10, 11).

Parametre	Açıklama
Gaz-Sıvı Oranı	Hava ve suyun debi oranı (m^3 hava / m^3 su)
Henry Yasası Sabiti	Gazın sıvı içinde çözünürlüğünü belirler
Kolon Yüksekliği	Gaz ve sıvı arasındaki temas süresini belirler
Dolgu Materyal	Hava-su temasını artırmak için kullanılır (Seramik, plastik vb.)
Hava Akış Hızı	Gaz fazının debisi (m^3/s)
Sıcaklık ve Basınç	Gaz çözünürlüğünü etkiler

19.1. Hava sıyırma türleri (12)

Püskürtmeli Hava Sıyırma (Spray Stripping): Atık su, ince damlacıklar halinde püskürtülerek havayla temas ettirilir. Düşük verimli ancak düşük maliyetli bir yöntemdir.

Paketli Kolon Hava Sıyırma (Packed Column Stripping): Kolon içine seramik veya plastik dolgu malzemeleri yerleştirilerek hava-su teması artırılır. Yüksek verimli ve daha kompakt bir sistemdir.

Havalandırma Havuzları (Diffused Aeration): Büyük su kütlelerine hava kabarcıkları enjekte edilir. Yüksek debili atık sular için uygundur.

Hava sıyırma sistemlerinin avantajları, uygulanması basit ve düşük maliyetlidir. Kimyasal madde kullanımına gerek duyulmaz. VOC ve amonyak gibi bileşikler etkili şekilde giderir. Dezavantajlar ise Kirleticiler, havaya geçtiğinden ek hava arıtımı (adsorpsiyon, biyofiltrasyon) gerekebilir. Düşük sıcaklıklarda verim azalır. Yüksek Henry sabiti gereklidir (Suda düşük çözünür bileşikler için uygundur).

Hava sıyırma işlemi sonrası, havaya geçen kirleticiler çevreye zarar vermemesi için arıtılmalıdır. Bu amaçla: aktif karbon adsorpsiyonu (UOB için), biyofiltreler (organik buharlar için), termal oksidasyon (yüksek konsantrasyonlu gazlar için) ve ıslak gaz yıkama (asidik veya baz gazlar için) kullanılmaktadır.

Hava sıyırma, atıksudaki uçucu kirleticilerin giderimi için etkili bir yöntemdir. Kolon tasarımı ve işletme parametreleri, verimi belirleyen en önemli faktörlerdir. Gelecekte, membran destekli hava sıyırma sistemleri ve hibrit teknolojiler geliştirilerek daha verimli ve çevre dostu hale getirilebilir.

1.2. Elektrokimyasal Yöntemler Tasarım Örnekleri

Örnek 1.

1 inçlik halkalarla doldurulmuş bir kule hava içerisinden kükürt dioksitin gazlı suyla temizlenmesiyle absorplanması amacıyla dizayn edilmiştir. Giren gazın hacimce %20 SO_2 olup ayrılan gaz hacimce %0.5 den fazla SO_2 içermemektedir. Giren su SO_2 içermemektedir. Sıcaklık $30^\circ C$ ve toplam basınç 2 atm dir. Su akışı minimumdan iki kat fazladır. Havanın akış hızı (SO_2 içermeyen) $200 lb/ft^2$ -saattir. Taşmayı göz önüne alarak önceki örnekteki kulenin dizaynını kontrol ediniz. (1 inçlik halkalar için $a_v = 58 ft^2/ft^3$ ve $\epsilon = 0,73$)

Çözüm:

1 inçlik halkalar için $a_v = 58 \text{ ft}^2/\text{ft}^3$ ve $\epsilon = 0,73$ 'tür. Ayrıca kulenin tabanında;

$$M_y = 0,8 \times 29 + 0,2 \times 64 = 36,7$$

$$\rho_y = \frac{36,7 \times 2 \times 273}{359 \times 303} = 0,184 \text{ lb}/\text{ft}^3$$

$$\rho_x = 62,3 \text{ lb}/\text{ft}^3$$

$$G_x = 6600 \text{ lb}/\text{ft} \cdot \text{sa}^2,$$

$$G_y = 311 \text{ lb}/\text{ft} \cdot \text{sa}^2$$

$$\mu'_x = 0,80 \text{ cP}$$

$$\frac{G_x}{G_y} \sqrt{\frac{\rho_y}{\rho_x}} = \frac{6600}{311} \times \sqrt{\frac{0,184}{62,3}} = 1,16$$

$$\text{Şekil 5'den} \rightarrow \frac{G_y^2 a_v \mu_x^{0,2} (62,3/\rho_y)}{g_c \epsilon^3 \rho_x \rho_y} = 0,017$$

$$G_y = \sqrt{\frac{0,017 \times 4,17 \times 10^8 \times 0,73^3 \times 0,184 \times 62,3}{58 \times 0,80^{0,2}}} = 755 \frac{\text{lb}}{\text{ft}^2 \cdot \text{sa}}$$

Kule içindeki en yüksek kütle akış hızı $311 \text{ lb}/\text{ft}^2 \cdot \text{saat}$ olduğundan dolayı, kule yüklemesi $311/755=0,41$ veya taşıma hızının %41 olur.

Örnek 2.

1 inçlik seramik Raschig halkalarıyla doldurulmuş bir kule birim saatte 25000 ft^3 gazı muamele etmek için inşa edilmiştir. Giren gaz hacimce % 2 oranında amonyak içermektedir. Amonyak içermeyen su absorban olarak kullanılmaktadır. Sıcaklık 68°F ve basınç 1 atm dir. Gaz akışının sıvı akışına oranı birim sıvıda 1 lb gazdır. Eğer gaz hızı taşıma hızının yarım katı ise, kulenin çapı ne olmalıdır?

Çözüm:

$$G_x = \text{sıvının kütleli hızı, lb}/\text{ft}^2 \cdot \text{saat}$$

$$G_y = \text{gazın kütleli hızı, lb}/\text{ft}^2 \cdot \text{saat}$$

$$q_x = \text{sıvının yoğunluğu, lb}/\text{ft}^3$$

$$q_y = \text{gazın yoğunluğu, lb}/\text{ft}^3$$

$$a_v = \text{birim dolgu hacmindeki kuru dolguların yüzey alanı, ft}^2/\text{ft}^3$$

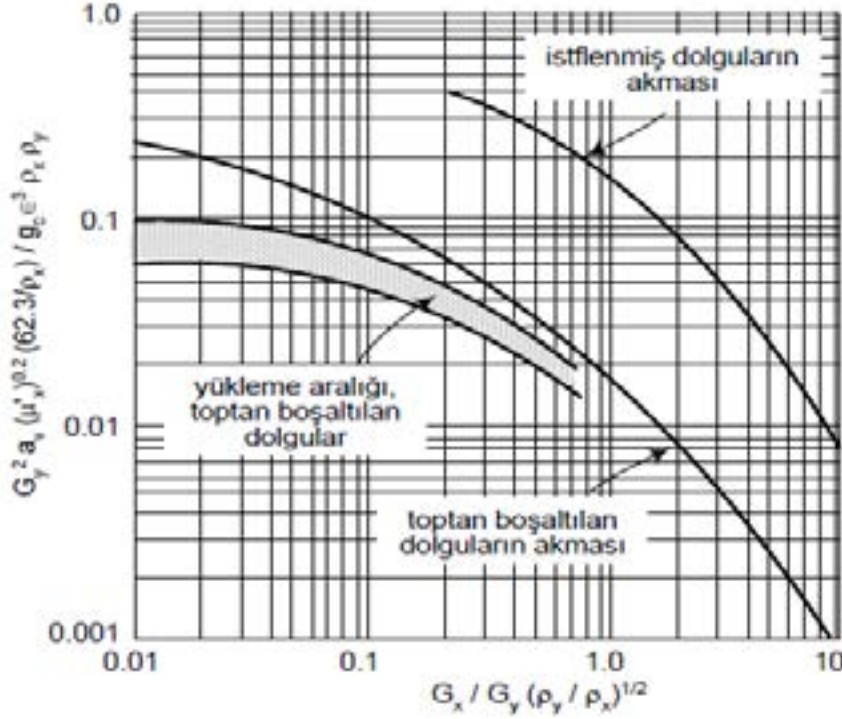
$$\mu_{x'} = \text{sıvının viskozitesi, sentipoise}$$

$$g_c = \text{Newton kanunu çevirim faktörü, } 4,17 \times 10^8 \text{ ft} \cdot \text{lb}/\text{lbf} \cdot \text{saat}^2$$

$$\epsilon = \text{dolgu bölümündeki porozite ya da parça boşluğu, boyutsuz}$$

Şekil 1'deki gruplar için kullanılacak değerler aşağıdaki gibidir;

Giren gazın ortalama moleköl ağırlığı $29 \times 0,98 + 0,02 \times 17 = 28,7 \text{ g/mol}$



Şekil 1. Dolgulu kulelerde yükleme ve taşma hızları

$$\rho_y = \frac{28,7 \times 492}{359 \cdot (460 + 68)} = 0,0745 \text{ lb/ft}^3 \quad \rho_x = 62,3 \text{ lb/ft}^3$$

$$g_c = 4,17 \times 10^3 \frac{\text{ft} \cdot \text{lb}}{\text{lb} \cdot \text{st}^2} \quad \mu_x = 1 \text{ cP} \quad \frac{G_x}{G_y} = 1,0$$

1 inçlik seramik halkaları için $a_v = 58 \text{ ft}^2/\text{ft}^3$ ve $\epsilon = 0,73$

$$\frac{G_x}{G_y} \sqrt{\frac{\rho_y}{\rho_x}} = \sqrt{\frac{0,0745}{62,3}} = 0,0346$$

Şekil 1'den;

$$\frac{G_y^2 \cdot a_v \cdot (\mu'_x)^{0,2} \cdot (62,3/\rho_x)}{g_c \cdot \epsilon^3 \cdot \rho_x \cdot \rho_y} = 0,018$$

Taşmadaki Kütle Hızı;

$$G_y = \sqrt{\frac{0,18 \times 4,17 \times 10^8 \times 0,73^3 \times 0,0745 \times 62,3}{58 \times 1^{0,2}}} = 1530 \text{ lb/ft}^2 \cdot \text{st}$$

Toplam gaz akışı $25000 \times 0,0745 = 1860 \text{ lb/saat}$ olur. Eğer gerçek hız taşma hızının yarısı kadar ise, kulenin taralı alanı S,

$$S = \frac{1860 \text{ lb/sa}}{(1530 \text{ lb/(ft}^2 \cdot \text{sa}))/2} = 2,43 \text{ ft}^2$$

Kulenin çapı ise $(2.43/0.7854)^{1/2} = 1 \text{ ft}$ olur.

Örnek 3.

26,1 °C'ta çok miktarda saf su, 0,244 m uzunluğundaki bir benzoik asit yüzeyinden 0,061 m/s hızla, paralel akmaktadır. Benzoik asidin suda çözünürlüğü 0,02948 kmol/m³ 'dür. Benzoik asidin difüzivitesi 1,245 x 10⁻⁹ m²/s'dir. k_L kütle aktarım katsayısını ve N_A akısını hesaplayınız.

Çözüm:

Çözeltili çok seyrek olduğundan suyun özellikleri kullanılabilir.

$$\mu = 0,871 \times 10^{-3} \text{ kg/m.s}, \quad \rho = 996 \text{ kg/m}^3, \quad D_{AB} = 1,245 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$S_c = \frac{0,87 \times 10^{-3} \text{ kg.m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{996 \text{ kg/m}^3 \times 1,245 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}} = 702 \quad R_{eL} = \frac{0,244 \text{ m} \times 0,061 \text{ m/s} \times 996 \text{ kg/m}^3}{0,871 \times 10^{-3} \text{ kg.m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}} = 17000$$

$$J_M = 0,99 \text{Re}^{-0,5} = 0,99 \times (17000)^{-0,5} = 0,00758$$

$$J_M = k_c \cdot S_c^{2/3} / v \quad k_c = J_M \cdot v / S_c^{2/3} = 0,00758 \cdot (0,061) \cdot (702)^{-2/3} = 5,85 \times 10^{-6} \text{ m/s}$$

Burada Amaddesi difüzlenmeyen B'ye doğru kaymıştır. Buna göre k_c kullanılarak;

$$N_A = (k_c / x_{BM}) \cdot (C_{A1} - C_{A2}) \quad \text{Kabul olarak; } x_{AB} = 1, k_c = k_c$$

Ayrıca C_{A1} = 2,948 x 10⁻² kmol/m³ çözünürlükte ve C_{A2} = 0;

$$N_A = 5,85 \times 10^{-6} \times (0,0248 - 0) = 1,726 \times 10^{-7} \text{ kmol/(m}^2 \cdot \text{s)}$$

Örnek 4.

Bir amonyak sıyrırma kulesi, 750 mm hava basıncında ve ortalama 20 °C (68 °F)'lik hava ve su sıcaklığında çalışmak üzere tasarlanacaktır. Denge eğrisi için derişimleri kütle oranları şeklinde hesaplayınız.

Çözüm:

Havada amonyağın denge kütle kesri;

$$Y^* = \left(\frac{p_A}{p_t} \right) \cdot \left(\frac{M_A}{M_{\text{Hava}}} \right) = (p_A / 750) \cdot (17/29)$$

Daha önceki verilere göre 106 kısım suda 50 kısım amonyak için p_A = 0,030 mm Hg olduğundan;

$Y^* = (0,030 / 750) \cdot (17 / 29) = 2,34 \times 10^{-5}$ kısım amonyak/bir kısım hava bulunur. Denge eğrisinin koordinatları;

$$X_1 = 0; Y_1 = 0$$

$$X_2 = 5 \times 10^{-5}; Y_2 = 2,34 \times 10^{-5} \text{ şeklindedir.}$$

Bir amonyak sıyırma kulesi için gerekli kuramsal hava miktarını hesaplamak için şekilde gösterilen çizime göre, amonyak için yatışkın halde bir madde denkliği yazılır. Denklik herhangi bir kimyasal tepkime olmadığı için Girdi = Çıktı şeklindedir. Buna göre madde denkliği;

$$LX_2 + GY_1 = LX_1 + GY_2$$

$$L (X_2 - X_1) = G (Y_2 - Y_1) \text{ şeklinde sadeleştirilir.}$$

Giren havada amonyak olmadığı ($Y_1 = 0$) ve çıkan sudaki amonyak derişiminin ihmal edilebilir ($X_1 = 0$) olduğu varsayılırsa, su/hava oranı;

$$\frac{L}{G} = \frac{Y_2}{X_2} \quad \text{olur.}$$

Kuramsal hava oranı, incelenen kulenin işletme sıcaklık ve basıncında denge eğrisinin eğimine eşittir. Eğimin tersi;

$$\frac{G}{L} = \frac{1}{\text{eğim}} = \frac{1}{(Y_2) / (X_2)}$$

Eşitliği gerekli kuramsal hava akışında hava/su akış oranını verir. Genelde, tasarım hava akış hızı, kuramsal değerin 1,50 – 1,75 katıdır.

Örnek 5.

Bir ileri atıksu arıtım tesisi için denge eğrisi verileri kullanılarak dolgulu zıt akımlı zorlanmış çekişli bir amonyak sıyırma kulesi tasarlanacaktır. Tasarım ile ilgili veriler: tasarım debisi= 7600 m³/gün, hidrolik yük= 4,90 m³/saat-m², tasarım hava debisi = 1,75 x kuramsal debi, ortalama su ve hava sıcaklığı = 20 °C, hava basıncı = 750 mm Hg ve atıksu pH = 10,8 olduğuna göre;

- a- Gerekli kuramsal hava, kg/saat-m²
- b- Gerekli tasarım hava, kg/saat-m²
- c- Gerekli tasarım hava, m³/saat-m² ve m³/L değerlerini bulunuz.

Çözüm:

Denge eğrisinin eğimi;

$$Y_2/X_2 \text{ yada } (23,4 \times 10^{-6} \text{ kg NH}_3/\text{kg hava}) / (50 \times 10^{-6} \text{ kg NH}_3/\text{kg su}) = 0,468 \text{ kg su/kg hava}$$

Hava/su oranı;

$$\frac{G}{L} = \frac{1}{0,468} = 2,14 \text{ kg hava/kg su}$$

Suyun kütleli akış hızı;

$$L = (4,90 \text{ m}^3/\text{saat} - \text{m}^2). (1000 \text{ L/m}^3). (\text{kg/L}) = 4900 \text{ kg su/saat} - \text{m}^2$$

Gerekli kuramsal hava debisi;

$$G (\text{kuramsal}) = (2,14 \text{ kg hava/kg su}). (4900 \text{ kg su/ saat} - \text{m}^2) = 10 500 \text{ kg hava/saat} - \text{m}^2$$

Tasarım hava debisi;

$$G (\text{tasarım}) = 1,75. (10500 \text{ kg hava/saat} - \text{m}^2) = 18\,400 \text{ kg hava/saat} - \text{m}^2$$

20 °C (293 K) ve 750 mm Hg hava basıncı için tasarım hava debisi;

$$Q_G = (18\,400 \text{ kg hava/ saat} - \text{m}^2). (1 \text{ g} - \text{mol}/29 \text{ g}). (1000 \text{ g/kg}). (22,4 \text{ L/g} - \text{mol}). \left(\frac{\text{m}^3}{1000 \text{ L}}\right). (293^\circ\text{K}/273^\circ\text{K}). (760 \text{ mm}/750 \text{ mm}) = 15\,500 \text{ m}^3/\text{saat} - \text{m}^2$$

$$\text{Litre başına hava; } (15\,500 \text{ m}^3/\text{saat} - \text{m}^2) / (4,90 \text{ m}^3/\text{saat} - \text{m}^2). (1000 \text{ L}/\text{m}^3) = 3,16 \text{ m}^3/\text{L}$$

Referanslar

1. Ardali, Y. (2020). *Hava ile sıyırma*. <https://www.scribd.com/presentation/640288790/Hava-ile-S%C4%B1y%C4%B1rma>
2. Boul, P. J., Lange, K. E., Conger, B., & Anderson, M. (2010). *Air stripping designs and reactive water purification processes for the lunar surface*. NASA Technical Reports Server. <https://ntrs.nasa.gov/api/citations/20100016329/downloads/20100016329.pdf>
3. Eckenfelder, W. W. J. (2000). *Industrial water pollution control* (3rd ed.). McGraw-Hill.
4. Fedorov, K., Cako, E., Dinesh, K., Soltani, C. R. D., Wang, Z., Khan, J. A., & Boczkaj, G. (2022). Cavitation based process for water and wastewater treatment. In *The Handbook of Environmental Chemistry*. Springer. https://doi.org/10.1007/698_2022_866
5. Huang, J. C., & Shang, C. (2007). Air stripping. In L. K. Wang, Y.-T. Hung, & N. K. Shamas (Eds.), *Handbook of Environmental Engineering, Volume 4: Advanced Physicochemical Treatment Processes* (pp. XX-XX). Humana Press. https://doi.org/10.1007/978-1-59745-029-4_2
6. Hussain, A., & Bhattacharya, A. (2019). *Advanced design of wastewater treatment plants: Emerging research and opportunities*. IGI Global.
7. Krofta, M., & Wang, L. K. (1986). *Tertiary wastewater treatment* (Technical Report No. PB88-168133/AS). U.S. Department of Commerce, National Technical Information Service.
8. Kuo, J. (n.d.). Air stripping. In *Water Encyclopedia*. Wiley. <https://doi.org/10.1002/047147844X.ww11>
9. Wang, L. K., Hung, Y.-T., & Shamas, N. K. (2005). *Physicochemical treatment processes* (Vol. 3). Humana Press.
10. Metcalf, & Eddy. (1991). *Wastewater engineering—Treatment, disposal and reuse*. McGraw-Hill.
11. Metcalf & Eddy Inc. (2002). *Wastewater engineering: Treatment disposal reuse* (4th ed.). McGraw-Hill.
12. Reynolds, T. D. (1982). *Unit operations and processes in environmental engineering*. Brooks/Cole.
13. Zangeneh, A., Abzalipour, S., Takdatsan, S., Yengejeh, A., & Khafaie, M. A. (2021). Mass transfer coefficient of ammonia in the air stripping process for municipal wastewater: An experimental study. *Advances in Environmental Technology*, 4, 289–304. <https://aet.irost.ir/>

20. DEZENFEKSİYON

Su arıtımında dezenfeksiyon mekanizması, suyu mikroorganizmalardan, patojenlerden (hastalık yapıcı organizmalar), bakterilerden, virüslerden ve protozoalardan arındırmayı amaçlayan bir işlemdir (1). Dezenfeksiyon, bu patojenlerin zararsız hale getirilmesi veya tamamen yok edilmesi sürecidir. Dezenfeksiyon işlemi genellikle içme suyu, endüstriyel su ve atıksu arıtımında kullanılır. Su ile bulaşan hastalıkları önlemek amacıyla sulara dezenfeksiyon işlemi uygulanır. Dezenfektanlar insana ve doğal yaşama olumsuz etki etmemeli, aynı zamanda patojenik mikroorganizmalara çok hızlı bir şekilde toksik etki yapmalıdır. Dezenfektanın ucuz ve kolay elde edilebilir olması da istenilen özelliklerindendir. Birçok faktör dezenfeksiyon verimini azaltabilir. Bunlardan en önemlileri bulanıklık ve dirençli organizmalardır. Virüsler, bakterilere göre dezenfeksiyona karşı daha dirençlidir. Bu durumda daha yüksek dezenfektan konsantrasyonları ve daha uzun dezenfeksiyon zamanı gerekmektedir. Bu nedenlerle dezenfektanların seçiminde birçok faktör göz önünde bulundurulmalıdır. Atıksu karakteristiğine göre dezenfektan seçimi yapılmalıdır.

Dezenfektan seçimi yapılırken dikkat edilmesi gereken konular (3);

- 1- Dezenfektan, arıtılacak suyun bileşimi ve miktarında beklenen değişik durumlarda, beklenen sıcaklık aralığında ve sağlanan temas süresinde patojen, organizmaların uzaklaştırılması için uygun olmaktadır,
- 2- Dezenfektan makul bir fiyatla kolaylıkla elde edilebilmeli, uygulaması doğru ve güvenli bir şekilde yapılabilmelidir,
- 3- Dezenfektan, uygulanan dozlarında, toksik ya da estetik yönden istenmeyen özellikler göstermemelidir.
- 4- Dezenfektan, su dağıtımı sırasında yeniden kirlenme ihtimaline karşı dayanıklı olmalıdır.
- 5- Arıtma süresinin kontrol altında tutulabilmesi ve dezenfeksiyon etkinliğinin belirlenebilmesi için dezenfektanın kolay, doğru ve pratik bir biçimde analizi mümkün olmalıdır.
- 6- Dezenfeksiyonun etkinliği, dezenfeksiyon yapılmasından sonra kalan koliform bakteri belirleyici grubu ile ölçülebilir. Çoğu atık suda arıtma işlemleriyle gerçekleştirilen virüs uzaklaştırılması tam değildir ve insan kullanımına sunulacak arıtılmış atık suların dezenfeksiyonu bir gerekliliktir. Özellikle arıtılmış atık su, tarımsal sulamada kullanılacaksa bu husus daha da önem kazanmaktadır.

Dezenfeksiyon yöntemleri, kimyasal ve fiziksel olmak üzere iki ana kategoriye ayrılır (2):

1. Kimyasal Dezenfeksiyon: Kimyasal maddeler kullanılarak patojenlerin öldürülmesi veya etkisiz hale getirilmesi.

2.Fiziksel Dezenfeksiyon: Isı, ultraviyole (UV) ışık veya diğer fiziksel yöntemlerle mikroorganizmaların öldürülmesi.

Dezenfektan olarak kullanılan kimyasal maddelerin bazıları klor ve klor bileşikleri, brom, iyot, ozon, fenol, fenollü bileşikler, alkol, ağır metaller ve tuzları, boyalar, sabunlar ve sentetik deterjanlar, kuaterner amonyum bileşikleri, hidrojen peroksit, çeşitli asitler ve alkalilerdir. Halojenasyon, su arıtımında kullanılan dezenfeksiyon ve kimyasal arıtma yöntemlerinden biridir. Halojenasyon, suyun dezenfeksiyonu sırasında halojen elementlerinin (özellikle klor, brom ve iyot gibi) kullanılarak su içindeki mikroorganizmaların öldürülmesi veya etkisiz hale getirilmesini sağlar. Bu süreç genellikle içme suyu arıtımında ve atıksu arıtımında dezenfeksiyon amacıyla tercih edilir. Halojenasyon, suya halojen elementlerinin eklenmesi ile gerçekleşen kimyasal bir süreçtir. Bu elementler, su içinde çözündüklerinde mikroorganizmalarla etkileşime girerek onları öldürür veya zarar verir. Geçmişte

brom ve iyot gibi çeşitli halojenler kullanılmıştır. Halojenler suya eklendiğinde çeşitli kimyasal türlere dönüşerek dezenfektan özelliklerini ortaya çıkarır (4). Bu türler, mikroorganizmaların hücre duvarlarını parçalar, hücre içi yapılarını bozar ve metabolik süreçleri durdurarak onların ölümüne yol açar. Brom ve iyot, yüksek maliyetleri, toksik yan ürünleri ve sınırlı etkinlikleri nedeniyle içme suyu dezenfeksiyonunda yaygın olarak tercih edilmez. Su arıtma tesislerinde hem birincil hem de ikincil dezenfeksiyon kullanılır: (a) Birincil dezenfeksiyon, istenen düzeyde mikroorganizma öldürme veya etkisizleştirme sağlar; ve (b) İkincil dezenfeksiyon, dağıtım sisteminde mikrobiyal büyümeyi önlemek için su bitmiş üründe stabil bir dezenfektan konsantrasyonunun sağlanmasını sağlar. Başlıca birincil dezenfektanlar klor, ozon, klor dioksit ve ultraviyole (UV) radyasyondur; Başlıca ikincil dezenfektanlar klor ve monokloramindir. Her iki işlem için de bazı dezenfektanlar kullanılabilir (16).

20. yüzyılın başlarından itibaren yaygın olarak kullanılan metotlarından biri klor ve klor bileşikleriyle yapılan dezenfeksiyondur. Kullanılan klor bileşikleri normal şartlarda tabiatta bulunmayan ve kimyasal olarak üretilen bileşiklerdir. Yaygın kullanımında klorun ucuz bir dezenfeksiyon sistemi olmasının yanı sıra, kalıcı etkiye sahip olması da önemli bir etkidir. Klorun öldüremediği bazı mikroorganizmalar da (aeromonas, legionella vb.) bulunmaktadır. Fakat klorun öldürebildikleri öldüremediklerinden daha çok olduğu için klor hâlâ başarılı bir dezenfektan olarak kabul edilmektedir. Sularda klor, sıvı (sodyum hipoklorit), gaz (saf klor) ve toz klor (kalsiyum hipoklorit) olarak kullanılabilir. Bu üç tür klorlu maddeden biri, dezenfeksiyon amacı ile kullanıldığında, su içinde hipokloröz asit (HOCl) oluşur ve bu asit içindeki hipoklorit (OCl⁻) iyonu bir oksitleyici olarak dezenfeksiyon görevini yapar.

20.1. Klor Çözünme Eşitlikleri

Klor çözüldüğünde su ile hızla reaksiyona girerek Eşitlik (2)'ye göre hipokloröz asit ve hidroklorik asit oluşturur (16);



Bu hidroliz reaksiyonunun denge sabiti şu şekilde ifade edilir;

$$K_H = (\text{H}^+)(\text{Cl}^-)(\text{HOCl})/\text{Cl}_2 \quad (2)$$

K_H değeri 15°C'de 3×10^4 tür ve 0°C'de $1,5 \times 10^4$ ile 25°C'de yaklaşık $4,4 \times 10^4$ arasında değişir.

Reaksiyonun önemli ürünü Eşitlik (1), hipokloröz asittir; Eşitlik 2'ye göre ayrışan zayıf bir asittir;



Ayrışma veya asitlik sabiti K_a;

$$K_a = (\text{H}^+)(\text{OCl}^-)/(\text{HOCl}) = 2.5 \times 10^{-8} \text{ (20°C de)} \quad (4)$$

K_a'nın değeri 0°C'de $1,5 \times 10^{-8}$ ila 25°C'de $2,7 \times 10^{-8}$ arasında değişir. HOCl, OCl⁻ iyonundan daha iyi bir dezenfektandır; bu nedenle ikisi arasındaki dağılım büyük ilgi çekicidir. Herhangi bir pH'ta HOCl yüzdesi Eşitlik 2'den hesaplanabilir;

$$\%(\text{HOCl}) = 100/[\text{K}_a(\text{H}^+) + 1] \quad (5)$$

NaOCl gibi hipoklorit tuzları suda tamamen ayrışır;



OCl^- daha sonra HOCl molekülü ile dengeye gelmelidir. HOCl molekülünü ve OCl^- iyonunu serbest kullanılabilir klor olarak adlandırmak yaygın bir uygulamadır ve oksitleyici durumdaki ve azotlu madde ile birleştirilmiş klor atomları, birleşik kullanılabilir klor olarak adlandırılır.

Tablo 1. pH'a göre klor aktiflik oranı (6, 7).

pH	Klorun Aktivite Olma Oranı (%)
5.0	100
6.0	96
7.0	75
7.2	66
7.5	48
7.8	33
8.0	22

Klorun sudaki dezenfeksiyon etkisi suda bulunan aktif klor miktar (mg/L), suyun pH derecesi, serbest klorun sudaki temas süresi ve suyun sıcaklığına bağlıdır (8).

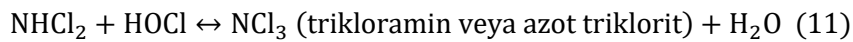
Amonyak suda molekül veya amonyum iyonu halinde bulunabilir. İyonun hidroliz reaksiyonu;



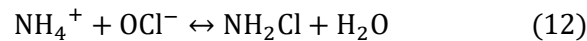
Reaksiyon için denge sabiti;

$$K_a = (\text{H}^+)(\text{NH}_3)/\text{NH}_4^+ = 5.0 \times 10^{-10} \quad 20^\circ\text{C'de} \quad (8)$$

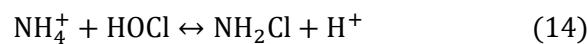
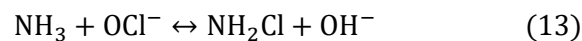
Amonyum iyonu normalde suda bulunan pH değerlerinde baskındır. Klor, amonyum iyonu veya amonyakla aşamalı bir şekilde reaksiyona girer; moleküller arasındaki reaksiyonlar Eşitlikler (9)–(11) ile gösterilmektedir:



İyonlar arasında da reaksiyonlar olabilir;

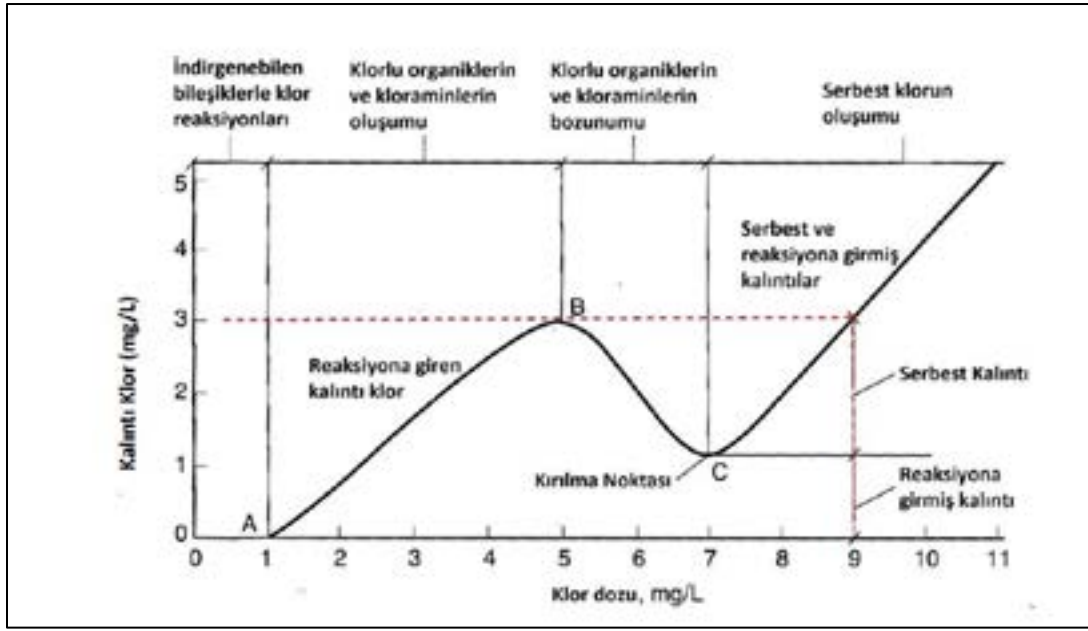


veya moleküller ve iyonlar arasındaki reaksiyonlar;



20.2. Kırılma Noktası Klorlaması

Klorla dezenfeksiyon yönteminde atıksuya eklenen klor ile ölçülen serbest klor değerleri farklılıklar gösterecektir. Bunun temel nedeni eklenen klorun atıksuda çeşitli reaksiyonlara girmesidir. Dolayısıyla eklenen klorun bir kısmı kullanılacaktır. Tüm bu reaksiyonların gerçekleşmesinden sonra atıksuya eklenecek olan klor ile serbest klor doğrusal olarak artış gösterecektir. Eklenen klor karşılıklı atıksu içerisindeki serbest klor ölçüldüğünde bir kırılma noktası olduğu gözlenir. Buna kırılma noktası klorlaması adı verilir. Şekil 1’de kırılma noktası klorlaması gösterilmektedir (9, 10).



Şekil 1. Kırılma noktası klorlama reaksiyonlarının grafiksel tanımlanması (6, 13)

Klor dozlanmaya başladığında önce suda bulunan organik maddeler klorla reaksiyon vererek yükseltgenir ve kloru klorür iyonuna indirgerler. A bölgesinin sonundan itibaren suda sadece amonyak kalmıştır. Bu noktadan itibaren klor dozlaması devam ettirildiğinde kloraminlerin oluşumu başlar ve bu oluşum klor/amonyak mol oranının 1 olduğu B bölgesi sonuna kadar devam eder. Bu noktaya kadar oluşan kloraminler monokloramin ve dikloramindir. Bunların oranı pH ve sıcaklığa bağlı olmakla birlikte hâkim olan bileşik monokloramindir. C Bölgesi süresince klor dozlanmaya devam edildiği takdirde ortamdaki artık klor (serbest hazır klor ve bağlı hazır klor toplamı) azalmaya başlar. Bu azalmanın nedeni kloraminlerin klor ile ve kendi aralarında verdikleri reaksiyonlardır. Kırılma noktasında(C noktası bitişi), ortamdaki mono ve dikloramin pratik olarak tamamen uzaklaştırılmıştır. Kırılma noktasının ötesinde klor dozlanmaya devam edildiğinde klor, ortamda ancak eser miktarda kalan dikloramin ile trikloramin dışında serbest klor halinde ilave edildiği miktarda artar. D noktasında ise kullanılacak tüm klor kullanılmış olup, eklenen klor miktarı kadar bir artış gözlemlenecektir. Yani klor artışı artık eklenen klor artışına paralel olarak aynı oranda artacaktır. E kısmı ise, suda serbest halde bulunana klor miktarını göstermektedir. Kırılma noktası klorlamasında suda, yukarıda belirtilen kolayca oksitlenen inorganik ve organik maddeler, örneğin azot içeren organik maddeler hemen oksitlenmez ve kırılma noktası eğrisinin şeklini etkiler. Bazı azot içeren organik maddeler, örneğin amino asitler klorla tamamen parçalanmaz. Kısaca bu olayın açıklanması gerekirse yeterli miktarda klor, inorganik bileşikler ve azotlu bileşikler ile reaksiyona girmesi için ilave edilirse, ilave klor, en yüksek dezenfeksiyon gücüne sahip olan ‘Serbest Bakiye Klor’ şeklinde bulunacaktır (13).

Monokloramin ve dikloramin arasındaki dağılımın Eşitlik (15)'ten kaynaklanan bir dengein sonucu olarak ortaya çıkmaktadır:



$$K = (\text{NH}_4^+)(\text{NHCl}_2)/[(\text{H}^+)(\text{HH}_2\text{Cl})] = 6.7 \times 10^5 \text{ (25 }^\circ\text{C)} \quad (16)$$

pH'nin 6'dan büyük olduğu ve klorun amonyağa molar oranının birden az olduğu durumlarda, monokloramin oluşumu ikinci derece reaksiyonu takip eder;

$$d\text{NH}_2\text{Cl}/dt = K(\text{NH}_3)(\text{HOCl}) \quad (17)$$

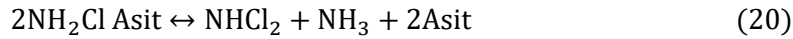
Monokloraminin hipokloröz asit oluşturmak üzere hidrolizinden kaynaklanan birinci derecedendir:



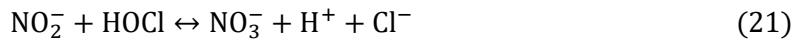
Tablo 2. pH a göre kloramin dağılımı (6).

pH	NH ₂ Cl (%)	NHCl ₂ (%)
5	16	84
6	38	62
7	65	35
8	85	15
9	94	6

Bu hipokloröz asit daha sonra başka bir monokloramin ile reaksiyona girerek dikloramini oluşturur. Asitle katalize edilmiş gibi görünen ve bu nedenle pH ve tampona bağımlı olan ikinci dereceden bir reaksiyon da vardır;



Bu orantısızlık önemlidir çünkü kırılma noktası reaksiyonlarının dikloraminin ayrışması yoluyla gerçekleşir. Serbest klorun nitrit iyonu ile reaksiyonu hızlı bir reaksiyondur. Nitritler, 6-9 pH aralığında kloraminlerle reaksiyona girmez. Şekil 1, eşmolar konsantrasyonlarda klor ve amonyak içeren sudaki mono ve dikloraminlerin oranlarını göstermektedir;



Standart yöntemlerde, organik azotun belirlenmesi için iki yöntem mevcuttur. Birincisi, amino asitlerdeki azota eşdeğer olan albüminoid azot içindir. Diğeri ise proteinli maddedeki azotu ve amino asitleri içeren toplam organik azot içindir. Amino asitlerle reaksiyonlar;

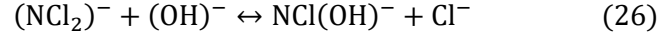
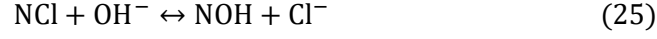


Klorun, amino asitlerden daha karmaşık olan organik azot bileşikleriyle (moleküler büyüklük ve karmaşıklık açısından azalan sırada: proteinler, proteozlar, peptonlar, polipoptitler, dipeptitler ve alfa amino asitler) reaksiyonları iyi bilinmemektedir. Klor molekülü (HOCl), organik azot üzerindeki amino gruplarıyla reaksiyona girecek; ancak reaksiyonların çoğu görünüşe göre yavaştır. Amonyak-klor reaksiyonu hızlıdır ve moleküler klor fazlalığı ile kloraminlerin 1 saat içinde yok olduğu

bulunmuştur. Amino asit-klor reaksiyonu da hızlıdır; ancak klor fazlasının yok olma hızı genellikle yavaştır. Amino asitlerden daha karmaşık olan, klor ve azot içeren organik bileşiklerden oluşan klor-azotlu bileşikler için;



Hidroksil iyonunun (OH^-) varlığında;



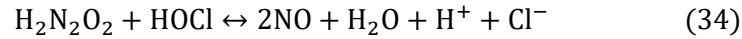
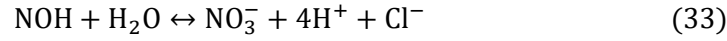
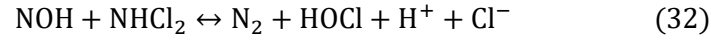
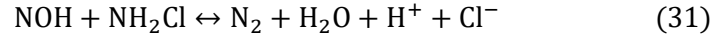
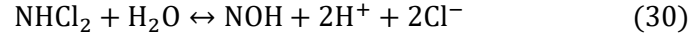
Nitroksil radikali NOH üç olası yoldan biriyle ayrışabilir. Birincisi;



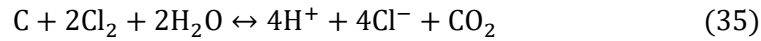
ve hiponitröz asit ayrışır;



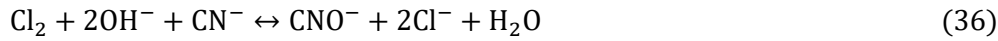
veya kırılma noktası reaksiyonunun son ürününün azot gazı olduğu varsayılırsa;



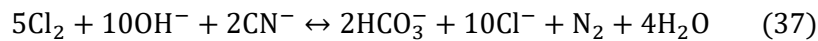
Klor, organik karbonla reaksiyonuna benzer şekilde inorganik karbonla reaksiyona girer;



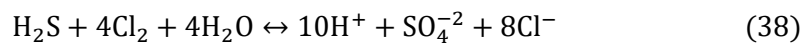
Açığa çıkan H^+ , tüketilen her mg/L klora karşılık yaklaşık 2,1 mg/L alkalinite tüketir. Yaklaşık 8,5'in üzerindeki pH seviyelerinde klor, siyanürü siyanata dönüştürür;



Siyanürün klor tarafından tamamen yok edilmesi genellikle 8,5 ila 9,5 pH değerlerinde azot gazı oluşturmak için gerçekleştirilir;



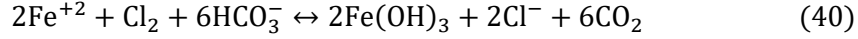
Hidrojen sülfid yeraltı sularında oldukça yaygındır ve kanalizasyonlarda da ortaya çıkabilir. pH'a bağlı olarak klorun reaksiyonları sülfat veya elementel kükürt oluşturmak olabilir. Sülfat oluşturan reaksiyon;



Sülfürü oluşturan reaksiyon;

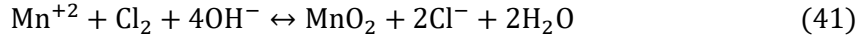


pH 6,4'ün altındaki seviyelerinde önemli miktarda klor fazlalığı ile tüm sülfid sülfata dönüştürülür, pH 7'de yaklaşık %70'i sülfata ve %30'u kükürde dönüştürülür ve pH 9'dan 10'a kadar dönüşüm yaklaşık 50-50'dir. Demir iyonlarını sudan uzaklaştırmak ve/veya pıhtılaştırıcı olarak kullanılmak üzere demir iyonunu dönüştürmek için, klorun demir ile reaksiyonu gösterilmektedir;

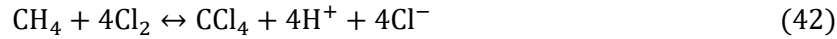


Bu reaksiyon hızlıdır ve geniş bir pH aralığında gerçekleşir.

Mangan formundaki manganezin su kaynağından uzaklaştırılması zor olabilir. Serbest olarak mevcut klor ile klorlama (birleşik mevcut klor etkisizdir), daha yüksek pH seviyeleri daha etkili olacak şekilde 7-10 pH aralığında gerçekleştirilebilir;



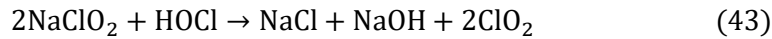
Reaksiyonun tamamlanması için gerekli temas süresi 2-4 saattir. Manganez organik bir kompleks içerisindeyse reaksiyon daha yavaş veya öngörülemez olabilir. Metan gazı klor ile oksitlenerek karbon tetraklorür oluşur;



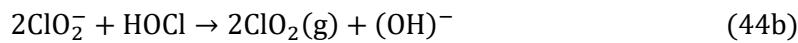
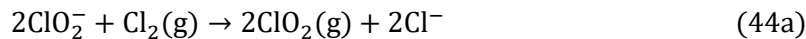
Bu, su kaynaklarında toksik olarak kabul edilebilecek bileşiklerden biridir.

Klor dioksit fenollerle reaksiyona girmediğinden ve aslında önceden oluşmuş klorofenolleri yok ettiğinden, sudaki fenollerin sorun oluşturduğu durumlarda su dezenfektanı olarak kullanımı faydalı bulunmuştur. Sudaki amonyak veya amino asitlerle reaksiyona girerek kloramin oluşturmaz ve pH artışlarından etkilenmez. Maliyetinin klora göre yüksek olması nedeniyle su temininde kullanımı sınırlıdır (10, 13).

Klor dioksit üretmek için üç teknik vardır. Ancak bu prosedürlerin bazıları aşırı miktarda serbest klorun bulunmasına neden olabilir. Serbest klor, klor dioksiti oksitleyerek çözüldüğüden uzaklaştırılması zor olan klorat iyonlarını oluşturabilir. Sonuç olarak, klor dioksit üretimine yönelik önerilen mevcut yaklaşım, serbest klorun varlığını en aza indirirken verimini en üst düzeye çıkarmaktır, böylece klorat iyonu oluşumunu en aza indirir. Su dezenfeksiyonu için, sulu hipokloröz asidin çözünmüş klorit iyonu ile reaksiyonu gibi çeşitli reaksiyon şemaları kullanılarak klor dioksit üretilir (11);

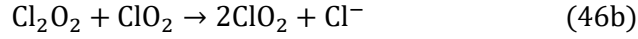


Klor dioksit ayrıca katı sodyum kloritin çözelti içinde mineral asitle, klorla veya hipokloröz asitle reaksiyonuyla da üretilir. Klor ve/veya hipokloröz asitin klorit iyonu ile reaksiyonu şöyledir:

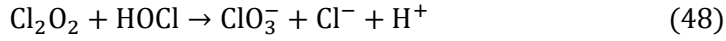
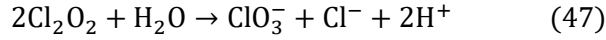


Bu reaksiyonlar simetrik olmayan ara ürün Cl_2O_2 'nin oluşumunu içerir;

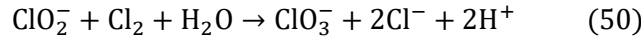
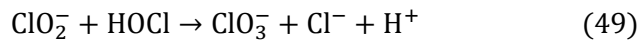




Öte yandan, düşük başlangıç reaktant konsantrasyonlarında veya aşırı hipokloröz asit varlığında, aşağıdaki reaksiyonlarda öncelikle klorat iyonu oluşur:

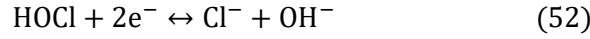
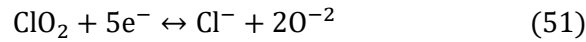


Bu nedenle, aşırı klorit iyonunun yüksek konsantrasyonlarında ikinci dereceden reaksiyonları destekler. Düşük konsantrasyonlarda klor dioksit yerine klorat iyonu üretir. Klorat iyonu üretiminin nedenleri, yüksek konsantrasyonlarda serbest klorun varlığı ve Cl_2O_2 ara maddesinin hızlı oluşumuyla ilgilidir; bu ara ürün, aşırı hipokloröz asitle reaksiyona girerek istenmeyen klorat iyonunu oluşturur. Klorat iyonunu oluşturan istenmeyen reaksiyonların stokiyometrisi;



Buna göre klorat iyonu oluşumunu en aza indirmenin en etkili yolu, düşük reaksiyon hızlarına neden olan koşullardan (örneğin, yüksek pH değerleri ve/veya düşük başlangıç reaktan konsantrasyonları ve serbest hipokloröz asidin varlığı) kaçınmaktır.

Klor dioksit amonyakla reaksiyona girmez. Ancak diğer bileşiklerle reaksiyona girer. Klor dioksitin tam oksidatif potansiyeli klorunkinden 2,5 kat daha fazladır;



Ancak en yaygın reaksiyon ürünü klorürdür ve elektron değişimi yalnızca bir tanesidir;



20.3. Dezenfeksiyon Kinetiği

Kimyasal dezenfeksiyonun, hücre proteininin, özellikle hücre enzim sisteminin yok edilmesiyle gerçekleştirildiği varsayılmaktadır (13, 14). Hücrenin içine erişebilmek için kimyasalın hücre duvarından geçmesi gerekir. Nötr bir molekülün duvardan yüklü bir iyonla göre daha kolay geçebildiği ve dolayısıyla daha iyi bir dezenfektan olduğu görülmektedir. Hipokloröz asit (HOCl), hipoklorit iyonundan (OCl^-) çok daha iyi bir dezenfektandır (15).

Dezenfeksiyon işlemleri anlık değildir ve ortadan kaybolma niceliksel olarak bir hız Eşitlik ile temsil edilebilir. En sık kullanılan Chick yasası olarak anılır ve şu şekilde yazılır:

$$-dN/dt = KN \quad (54)$$

Burada; $-dN/dt$: ölme oranıdır; K: hız sabitidir ve N: t zamanına kadar hayatta kalan organizmaların sayısıdır. N_0 'ın $t = 0$ 'daki limitleri ile N'nin $t = t$ 'deki limitleri arasındaki entegrasyonu;

$$\ln N/N_0 = -Kt \quad (55)$$

$$N = N_0 e^{-K't} \quad (56)$$

$$N = N_0 10^{-K't} \quad (57)$$

Burada; $K' = 0,434K$ 'dır.

N'ye karşı t'nin yarı logaritmik grafiği, K eğimine sahip düz bir çizgi vermelidir. Dezenfeksiyon işleminin Chick yasasına uymadığını gözlemlemek oldukça yaygındır. Ya otokatalitik tipte bir olay zamanla hızı artırır ya da geciktirici tipte bir olay hızı azaltır. Oranlardaki değişimleri değerlendirmek için çeşitli yöntemler Weber (3) tarafından verilmiştir.

$$N_t = N_0 (1 + 0.23CT)^{-3} \quad (58)$$

Burada; N_t : klorlama sonrasında ölçülen bakteri sayısı (EMS/100 mL); N_0 : girişteki bakteri sayısı; T: klorla temas süresi ve C: T süre sonundaki bakiye klor miktarıdır (mg/L).

20.4. Dezenfeksiyon Koşulları

Dezenfeksiyon, sudaki sıcaklık, pH ve organik madde gibi özelliklerinden etkilenir. Sıcaklığın etkileri genellikle reaksiyon hız sabiti K'nin değerlendirilmesine dahil edilir. Arrhenius Eşitliği, 20°C sıcaklık bölgesindeki sıcaklıkla K'deki değişimi tanımlamak için yaygın olarak kullanılır.

$$K_1 = K_2 \beta^{T_1 - T_2} \quad (59)$$

Burada; K_1 ve K_2 , sırasıyla T_1 ve T_2 sıcaklıklarındaki reaksiyon hız sabitleri ve β ampirik bir sabittir.

Mikroorganizmaların çoğu ya asit durumu ($pH < 3$) ya da alkalik durumu ($pH > 11$) tarafından öldürülür. Çoğu durumda dezenfekte edilen çözeltilerin pH'ı orta pH aralığında, yani 4 ile 10 arasında bulunur. pH değeri, hidrojen iyonu konsantrasyonunun milyon kat aralığını yansıtır. pH'daki değişiklikler, hücre yapısının proteinini oluşturan amino asitlerin iyonlaşma durumunu değiştirir ve dolayısıyla hücrenin dezenfektana verdiği tepkiyi değiştirir. Ayrıca bu bölümün başka yerlerinde de belirtildiği gibi pH, dezenfektanların moleküler-iyonik ilişkisini etkiler. Normal pH aralıklarında pH'ın dezenfeksiyon üzerindeki ezici etkisi, dezenfektan üzerindeki etki gibi görünmektedir. Çoğu dezenfeksiyon çalışmasında olduğu gibi, pH ile çevresel koşulların etkisinin rasyonel veya analitik olarak ölçülmesi mümkün değildir. Ampirik çalışmalara ihtiyaç vardır (16).

Dezenfekte edilen su veya atık su genellikle bir miktar organik madde içerir ve bu da genellikle dezenfeksiyon işleminin etkinliğini azaltır. Organizmalar bir parça organik maddeye, hatta belki de "topaklanma" derecesine kadar yapışabilirler; bu iç organizmaları dezenfektandan koruyabilir. Bu durum özellikle virüs söz konusu olduğunda ciddi olabilir. Ayrıca organik madde dezenfektanla çok hızlı reaksiyona girerek onu çözeltilerden etkili bir şekilde uzaklaştırabilir.

20.5. Klor Bileşikleri ve Elementel Klor Uygulamaları

Klor, element halinde veya bileşikler halinde kullanılmak üzere dağıtılır. Yüzme havuzları, küçük su kaynakları ve paket atık su arıtma tesisleri gibi bazı küçük işlemler için bileşiklerin, kullanım kolaylığı nedeniyle kullanımda olduğu bulunmuştur. Kullanılan en yaygın bileşikler, toz halindeki sodyum hipoklorür ($NaOCl$) veya kalsiyum hipoklorit $Ca(OCl)_2$ çözeltileridir. $NaOCl$ çözeltisi, bir çözelti besleyici tarafından kolaylıkla beslenir; ancak maliyeti büyük miktarlarda suyun taşınması maliyetini de içermektedir ve dolayısıyla yüksektir. Endüstriyel ağartıcılar %15 veya daha az kullanılabilir klor içerir. Yaygın olarak kullanılan ev tipi çamaşır suyu genellikle çok daha zayıftır.

Tablo 3. Klor Yüzdeleri (6).

Bileşik	MA	Mol eşd. klor	% Cl ₂ gerçek	% Cl ₂ mevcut
Cl ₂	71	1	100	100
HOCl	52.5	1	67.7	135.4
NaOCl	74.5	1	47.7	95.4
Ca(OCl) ₂	143	1	47.7	95.4
NH ₂ Cl	51.5	1	69.0	138.0
NHCl ₂	86	2	82.5	165.0
NCl ₃	120.5	3	88.5	265.5

İçme suyu kaynakları için genel olarak kabul edilen minimum klor bakteri kalıntıları AWWA (26): yaklaşık 9,2 veya daha düşük pH değerlerinde serbest kalıntı olarak 0,2 mg/L, pH 9,5'te yaklaşık 0,3 mg/L'ye ve pH 10'da 0,5'e yükselir. Minimum birleşik kalıntılar, yaklaşık 7'nin altındaki pH seviyelerinde 2 mg/L'dir ve logaritmik olarak pH 8'de 2,5'e, pH 9'da 2,8'e ve pH 10'da 3,0'a yükselir. Bu minimumların yalnızca operasyon için bir kılavuz olduğu ve kültür veya mikroskopik analizlerin yerini almamalıdır. US EPA (22), bu tür artıkların kısmen veya tamamen koliform testinin yerini alması dışında klor kalıntılarını belirtmez. Dağıtım sistemindeki minimum serbest klor kalıntısı 0,2 mg/L'dir. Toplam olduğunda (yalnızca 4900'den az kişiye hizmet veren su sistemleri için izin verilir), karşılık gelen minimum miktar 0,3 mg/L'dir. Koliform standartlarının enterik patojenik bakteriyel enfeksiyonlara karşı oldukça kesin bir koruma sağladığı görülmektedir. Bununla birlikte, enterik su kaynaklı viral enfeksiyonların potansiyel tehlikesi dikkate alınacaksa, su arıtma sürecinde serbest kalan klorlamanın sağlanması ve dağıtım sistemi yoluyla devam edilmesi gerekli olacaktır.

20.6. Klor Kalıntısının Uzaklaştırılması (Deklorinasyon)

Deklorinasyon, klorlama sonrasında atık suların alıcı sulara deşarjını veya tekrar kullanımını sağlayabilmek için suda bulanabilecek toplam kombine klor kalıntısının toksit etkilerinin azaltılması işlemidir. Klorlama sırasında atık suyun bazı organik bileşenlerin klor ile reaksiyona girerek toksit organik klorlu bileşikler oluşturur. Bu toksit kalıntıların çevre üzerindeki potansiyel etkilerini minimuma indirmek için deklorinasyon işlemi gereklidir. Deklorinasyon amacı ile en fazla kükürtdioksit kullanılmaktadır. Aktif karbon da bu amaçla kullanılabilir. Bu amaçla kullanılabilecek diğer bileşikler sodyum sülfid ve sodyum metabisülfittir.

20.7. Organik Dezenfektanlar

Wang (65-71) su arıtma, yüzme havuzu suyu dezenfeksiyonu ve çamur dezenfeksiyonu için çeşitli organik dezenfektanların kullanımını araştırdı. Organik dezenfektan kullanmanın en büyük avantajı, organik dezenfektanın hedef giriş suyu, atık su veya organik madde içeren çamur tarafından kolayca tüketilmemesidir.

20.8. Ultraviyole (UV)

UV işlemi, atık suyun, lambaların belirli ışık frekanslarını yayacak şekilde ayarlandığı ışık enerjisine tabi tutulmasını içeriyordu (4). Mikroorganizmanın etkisizleştirilmesi için kullanılan UV durumunda, lambalar belirli bir emisyon dalga boyuna, düşük basınçlı lambalar için ise etkisizleştirme için en etkili frekans 250 nm civarında ayarlanır. UV sistemlerinin etkinliğine ilişkin bir dizi değişken şunları içermektedir: (a) ışık yoğunluğu, (b) kalış süresi ve (c) atık su gereksinimleridir. Yeterli dozlardaki

ultraviyole radyasyonun herhangi bir toksit bileşik oluşturmada bakterisit ve virüsit olarak kullanılabileceği belirlenmiştir. Yaklaşık 254 nm dalga boylu yüksek enerjiye sahip UV-C ışınları mikroorganizmaların hücre zarından içeri süzülür ve DNA'yı oluşturan başta "Timin" adlı nükleik asitler tarafından absorbe edilir. Bu enerji transferi sonucu DNA zinciri bir çok noktadan tahrip olur. DNA'sı bozulan canlının üreme dahil tüm hücre faaliyetleri durur ve hücre ölümü gerçekleşir. UV reaktörü içinden akan suyun reaktör içinde yeterince kalması, böylece mikroorganizmaların UV ışınlarına "yeterli süreyle temas etmesi" gerekir. Bu nedenle reaktörde ihtiyaca uygun net hacim bulunmalıdır. Temas süresi "saniye" cinsinden belirtilir. Dezenfeksiyon için, UV ışın yoğunluğundan bağımsız, en az 1 saniye temas süresi gereklidir denilebilir.

$$\text{UV dozu (J/m}^2\text{)} = \text{UV ışın yoğunluğu (W/m}^2\text{)} \times \text{temas süresi (s)} \quad (60)$$

Eğer yeterli UV dozu uygulanmazsa, UV cihazı çıkışından alınan su numunelerinde önce "öldüğü" görülen bazı mikroorganizmaların sonradan DNA'larını enzimler yoluyla onararak tekrar "canlandığı" gözlenmiştir. Bu olaya "fotoreaktivasyon" adı verilmiştir. Yapılan araştırmalar, 40.000 mW/cm² (400 J/m²) UV dozunun fotoreaktivasyon ihtimalini ortadan kaldırdığını göstermiştir. Fotoreaktivasyon sorununa karşı için UV cihazlarının en az 400 J/m² UV dozu verebilecek şekilde seçilmesi gerekir. Ultraviyolenin ozonlamadan daha az masraflı ancak klorlamadan daha pahalı olduğu, fakat pratik olduğu ve atık bırakmaması nedeniyle klorlama / deklorlama ile rekabet edilebilir bir uygulama olduğu da belirlenmiştir. UV radyasyonun kimyasal bir kimyasal madde olmaması nedeniyle suda toksik bir kalıntı oluşturmaz. Buna rağmen sudaki bazı bileşikler UV radyasyonla değişikliğe uğrayabilmektedirler. Ancak bunlarında daha sonra zararsız formlara dönüştüğü düşünülmektedir, Bu nedenlerle UV radyasyonun çevresel etki açısından fayda ve zararları dengelenmektedir (5).

20.9. Ozon

Oksijenin allotropik bir şekli olan ozon, 3 atom oksijenin birleşmesi ile meydana gelir (11). Ozon stabil olmayan bir gazdır ve karakteristik bir koku su vardır. Soluk mavi renkli ve tahriş edici bir gazdır. Çok az bir enerji gereksinimi ile ozon -112°C 'de koyu mavi renge dönüşerek sıvılaşır. Ozonun en ayırt edici özelliği, çok keskin kokusudur. Ozon oksijenden üretilen bir gazdır. Üretiminde temel prensip, saf oksijenin veya havanın, besin gazı hazırlama ünitesinden geçirilip, ozon jeneratöründe elektrik akımına maruz bırakılıp reaksiyona girmesidir. Yapılan çalışmalar ozonun, oksijene göre çözünürlüğünün 13 kat daha fazla olduğunu göstermiştir. Ozonun başka maddelerle çok reaktif reaksiyonlara girmesi özelliğinden dolayı çözünürlüğünü net saptamak zordur. Dolayısıyla yapılan deneylerde suyun içerisinde hiçbir madde bulunmamasına özen gösterilmiştir. Ozon flor gazından sonra ikinci güçlü oksitleyici gazdır. Su içindeki virüsler ve sporlar dahil tüm mikroorganizmaların hücre zarının ve/veya hücrelerini oksitlemek yoluyla bertaraf eder ve kesin bir dezenfeksiyon elde edilir (12).

Suda ozonun çözülme miktarı suyun sıcaklığı ve suyun kirlilik oranına bağlıdır. Suyun sıcaklığı azaldıkça ozonun çözünme miktarı artar. Ozonun suda çözünür çözünmez tüketilmesi önemlidir, daha fazla oranda çözünmesine zemin oluşturur. Dağıtım sistemleri; ventüri enjeksiyonu, diftizon taşı, statik karıştırma kuleleri veya temas odaları şeklinde olabilir. Havadan elde edilen ozon konsantrasyon oranı arttıkça sudaki konsantrasyon oranı da aynı derecede artar. Bir metreküp suyu dezenfekte etmek için 0,5 -2 g ozon gereklidir. Bu miktar, su ve ozonun temas süresine ve suyun özelliklerine bağlıdır. Oldukça renkli veya organik madde içeriği zengin suların arıtımı için daha fazla ozona ihtiyaç vardır. Tüm virüslerin giderimi için genellikle kalıntı ozon konsantrasyonunun 0,3-0,4 g/m³ olması istenir. Minimum temas süresi 4 dakikadır. Ozon suda çok az çözündüğünden ozon ile suyun temasının iyi bir şekilde sağlanması gerekir. Optimum çalışma noktası 12-5 g ozon/m³ hava ile sağlanır. Suyun

sıcaklığı arttıkça ozonun çözünme verimi azalır. Bir metreküp temiz suyu dezenfekte etmek için 0,5-2 g ozon gereklidir. Bu miktar, su ve ozonun temas süresine ve suyun özelliklerine bağlıdır. Oldukça renkli veya organik madde içeriği zengin suların antımı için daha fazla ozona ihtiyaç vardır. Tüm virüslerin giderimi için genellikle kalıntı ozon konsantrasyonunun 0,3-0,4 g/m³ olması istenir. Minimum temas süresi 4 dakikadır. Ozon suda çok az çözündüğünden ozon ile suyun temasının iyi bir şekilde sağlanması gerekir. Optimum çalışma noktası 12-5 g ozon/m³ hava ile sağlanır. Suyun sıcaklığı arttıkça ozonun çözünme verimi azalır.

Ozon çok kuvvetli oksitleyicidir. Bakteri etkinliğinin doğrudan hücre duvarını tahrip etmesinden kaynaklanmaktadır. Ozon ayrıca çok etkin virüsittir ve klordan daha fazla etkin olduğu düşünülmektedir. Ozon çözünmüş katılar oluşturmaz ve amonyum iyonundan etkilenmez. Bu nedenlerden ötürü ozon klorlamaya özellikle bunlardan sonra deklorizasyonun gerektiği durumlara karşı en güçlü alternatif olmaktadır.

Ozonun yüksek oksidasyon potansiyeli nedeniyle, dezenfeksiyon ve oksidasyon amaçları için kısa temas süresi ve dozu gerekir. Bir flokülasyon yardımcısı olarak ozon, hızlı karıştırma adımından önce veya hızlı karıştırma sırasında eklenir ve devamında koagülasyon ve filtrasyonla devam edilir. Yüksek dozajlarda; demir, mangan, nitrit, arsenik gibi istenmeyen organik maddeleri okside etmek için veya tat, renk, koku, THM oluşturmada sorumlu organik maddeleri arıtmak için kullanılır. Ozon direkt olarak halojenli organik maddeler üretmez. Ama ham suda bromid iyonu varsa indirekt olarak üretebilir. Ozon bromid iyonunu hipobromus asidine (hypobromous acid) çevirir. Bu hipobromus asidi, daha sonra bromlu organik maddeler oluşturabilir. Ozonlamanın başlıca ürünleri; aldehit, keton, alkol ve karboksilik asitlerdir.

Su arıtımında kullanılan dezenfektanlar Tablo 4'de karşılaştırılmıştır. avantaj ve dezavantajları verilerek karşılaştırılmıştır.

20.10. Dezenfeksiyon Sistemi Tasarımı

Dezenfeksiyon, patojen organizmaların seçici olarak yok edilmesidir. Dezenfeksiyon, su ve atıksu arıtımında en önemli proseslerden biri olarak düşünülebilir (13). Su ve atık su arıtımında kullanılan bu uygulama, su kaynaklı hastalıkların neredeyse tamamen ortadan kalkmasıyla sonuçlanmıştır. Dezenfeksiyon kimyasal maddeler, fiziksel maddeler, mekanik araçlar ve radyasyon kullanılarak gerçekleştirilebilir. Atık su arıtımında en yaygın kullanılan dezenfektan klordur; ancak diğer halojenler, ozon ve ultraviyole radyasyon ve organik dezenfektanlar kullanılmıştır. Klorla dezenfeksiyon oranı, klor dozajı, temas süresi, organik maddenin varlığı, pH ve sıcaklık gibi çeşitli faktörlere bağlıdır. Su ve atık su arıtma tesislerinde kullanılan klorun en yaygın formları kalsiyum ve sodyum hipoklorit ile klor gazıdır. Basitlik ve güvenliğin maliyetten daha önemli olduğu küçük arıtma tesisleri için hipokloritler tavsiye edilir. Klor temas tankının tasarımı, klorlamadan elde edilen etkinlik derecesinde önemli bir rol oynar. Tasarımda dikkate alınması gereken faktörler arasında klor ekleme yöntemi, karıştırma derecesi, kısa devrenin en aza indirilmesi ve katı çökmesinin ortadan kaldırılması yer alır.

Tablo 4. Farklı dezenfektanların karşılaştırılması (15, 16, 17).

Özellik	Nitelik	Klor	Ozon	UV-Radyasyon
Mikroorganizma üzerine toksik etki	Düşük derişimlerde bile yüksek toksik etki	Yüksek	Yüksek	Yüksek
Çözünürlük	Suda ve hücre dokusunda çözünebilmesi	Düşük	Yüksek	-
Kararlılık	Germisidal etkinliğinin uzun süreli olması	Kararlı	Kararsız Kullanım sırasında üretilmelidir	-
Yüksek hayat formlarına karşı toksik olmaması	Mikroorganizmalara karşı toksik, insan ve hayvanlara karşı toksik olmamalı	Çok toksik	Toksik	Toksik
Homojenlik	Çözelti sabit bileşimde olmalı	Homojen	Homojen	Homojen
Başka maddelerle etkileşimler	Mikroorganizma dışında diğer organik maddeler tarafından adsorplanmamalı	Organik maddeyi oksitler	Organik maddeyi oksitler	-
Aşındırıcılık	Metal yapılara ve tekstil ürünlerine zarar vermemeli	Yüksek korozyif	Yüksek korozyif	-
Koku giderme	Dezenfeksiyon işlemi sırasında koku gidermeli	Yüksek	Yüksek	-
Kullanılabilirlik	Fazla miktarlarda ve makul fiyatlarda olmalıdır	Düşük maliyet	Oldukça yüksek maliyet	-

Tasarım eşitlikleri aşağıda verilmiştir. Pik debideki temas süresini seçerek temas tankının hacminin hesaplanması:

$$VCT = [Q_p(CT)(10^6)]/(24 \times 60) \quad (61)$$

Burada; VCT: temas tankının hacmi (gal), Q_p : tepe akışı (MGD) ve CT: maksimum akışta temas süresidir (dak). Tasarımın ikinci adımı, yan su derinliğini seçerek yüzey alanını hesaplamaktır:

$$SA = VCT/[7.48 \times SWD] \quad (62)$$

Burada; SA: yüzey alanı (ft²); VCT: temas tankının hacmi (gal) ve SWD: yan su derinliğidir. Tasarımdaki üçüncü adım, bir uzunluk-genişlik oranı seçmek ve boyutları aşağıdaki şekilde hesaplamaktır. Eşitlikler:

$$CTW = [SA/RLW]^{0.5} \quad (63)$$

$$CTL = SA/CTW \quad (64)$$

Burada; CTW temas tankı genişliği (ft); SA yüzey alanı (ft²); RLW uzunluk-genişlik oranı ve CTL temas tankı uzunluğudur (ft). Tasarımdaki dördüncü adım, klor dozajını seçmek ve ardından klor gereksinimlerini hesaplamaktır:

$$CR = (Q_a)(CD)(8.34) \quad (65)$$

Burada; CR: klor gereksinimi (lb/gün); Q_a : ortalama akış (MGD) ve CD: klor dozudur (mg/L). Tasarımdaki beşinci adım, pik klor gereksinimlerinin hesaplanması:

$$PCR = (CR)[Q_p]/Q_a \quad (66)$$

Burada; PCR: pik klor gereksinimleri (lb/gün); CR: klor ihtiyacıdır (lb/gün); Q_p : tepe akışı (MGD) ve Q_a : ortalama akıştır (MGD).

Son yıllarda, tuz, su ve elektrik enerjisi kullanarak yerinde sodyum hipoklorit üretimi yapan elektroliz sistemleri geliştirilmiştir. Bu sistemler, tehlikeli kimyasalların taşınması ve depolanması risklerini azaltarak, güvenli ve taze dezenfektan üretimi sağlar. Bazı durumlarda, birden fazla dezenfeksiyon yöntemi bir arada kullanılarak sinerjik etkiler elde edilir. Örneğin, ozonlama ve UV ışınlamanın birlikte kullanılması, geniş spektrumlu ve etkili bir dezenfeksiyon sağlar. Sonuç olarak, su dezenfeksiyonunda kullanılan yöntemlerin seçimi; suyun kalitesi, arıtma maliyetleri, işletme kolaylığı ve oluşabilecek yan ürünler gibi faktörlere bağlıdır. Her bir yöntemin avantajları ve dezavantajları dikkate alınarak, en uygun dezenfeksiyon stratejisi belirlenmelidir.

20.11. Dezenfeksiyon Tasarım Örnekleri

Örnek 1.

Bir atıksuya aşağıda yazılı olan klor dozları uygulanmış ve karşılarında belirtilen artık klor miktarları ölçülmüştür. Artık klor eğrisi çizerek;

- a- Kırılma noktasındaki klorlama dozunu
- b- 0,75 mg/L değerinde bir serbest artık klor konsantrasyonu verecek ve tesisin projelendirilmesinde kullanılacak olan klor dozajını bulunuz.

Dozaj, mg/L	0,1	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
Artık klor, mg/L	0,0	0,4	0,8	0,4	0,4	0,9	1,4

Çözüm:

- a- Klor dozajı x ekseninde, bakiye (artık) klor y ekseninde olmak üzere, işaretlenen noktalardan bir eğri geçirilir. Eğrinin minimum noktası kırılma noktası adını alır. Bu noktanın apsisi, 1,75 mg/l olup aranan dozajı verir. Bu dozajda, suda bileşik bakiye klor konsantrasyonu 0,32 mg/l'dir.
- b- 0,75 mg/l konsantrasyonunda bir serbest bakiye klor elde etmek için, toplam bakiye klor $0,75 + 0,32 = 1,07$ mg'l olmalıdır. Buna karşılık gelen klor dozajı ise 2,70 mg/l'dir. Eğer serbest yada bileşik olduğuna bakılmaksızın, bakiye klorun 0,75 mg/l olması istenirse, 2,35 mg/l'lik klor dozajı uygun olur.

Örnek 2.

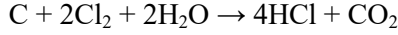
Ortalama debisi $3800 \text{ m}^3/\text{gün}$ olan bir tasfiye tesisinin çıkışında, bakiye klor konsantrasyonu 5 mg/L olup bunun;

- a) Aktif karbon
- b) Kükürt dioksit ile giderilmesi istenmektedir. Buna göre bir yılda gerekli aktif karbon miktarını bulunuz. Klorun kükürt dioksit ile giderilmesi halinde kükürt dioksit hangi dozajla verilmelidir.

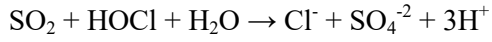
Çözüm:

1- Önce reaksiyon eşitliğini yazalım;

a- Klor gidermek için aktif karbon kullanıldığına göre;



b- Klor gidermek için kükürt dioksit kullanılıyorsa;



2- Bir yılda giderilecek olan bakiye klor miktarı;

$$(5 \text{ mg/L}) \times (3800 \text{ m}^3/\text{gün}) \times (365 \text{ gün/yıl}) \times (10^3 \text{ L/m}^3) \times (10^{-6} \text{ kg/mg}) = 6935 \text{ kg/yıl}$$

3- Bu artık kloru gidermek için gerekli aktif karbon miktarı;

$$6935 \text{ kg/yıl} = \frac{(12 \text{ g/mol})}{(2) \times (71 \text{ g/mol})} = 586 \text{ kg/yıl}$$

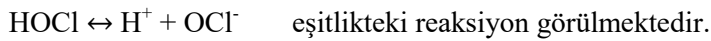
4- Tavsiye edilmiş çıkış suyunun içindeki kloru gidermek için gerekli kükürt dioksit konsantrasyonu;

$$5 \text{ mg/L} = \frac{(64 \text{ g/mol})}{(71 \text{ g/mol})} = 4,51 \text{ mg/L}$$

Örnek 3.

Dezenfeksiyon amacıyla 15 mg/L HOCl bir içme suyuna eklenmiş ve nihai pH değeri 7,0 olarak ölçülmüştür. Bu durumda HOCl'nin yüzde (%) kaçını çözünmemiş formdadır? (Sıcaklığın 25 °C olduğunu varsayınız.) ($K_a = 10^{-7,54} = 2,88 \times 10^{-8}$)

Çözüm:



$$K_a = 10^{-pK_a} \quad pK_a \text{ değeri ayrışma sabiti; } 7,54$$

Denge sabiti ifadesi;

$$K_a = \frac{[H^+].[OCl^-]}{[HOCl]}$$

K_a ve H^+ 'nin değerleri yerine yazılır.

$$2,88 \times 10^{-8} = \frac{[10^{-7}].[OCl^-]}{[HOCl]}$$

HOCl konsantrasyonu aşağıdaki şekilde belirlenir;

$$[HOCl] = 3,47. [OCl^-]$$

Çözünmemiş HOCl fraksiyonuna ilaveten çözünme sonucu oluşan OCl^- kükürtle korunumu başlangıçta eklenen HOCl'nin %100'üne eşit olmalıdır.

$$[\text{HOCl}] + [\text{OCl}^-] = \%100$$

$$3,47. [\text{OCl}^-] + [\text{OCl}^-] = \%100$$

$$4,47. [\text{OCl}^-] = \%100$$

$$[\text{OCl}^-] = \frac{\%100}{4,47} = \% 22,37$$

Örnek 4.

Bir şehrin 60 dakikalık tutma süresi olan temiz bir kuyusu vardır ve dezenfekte etmek için kloraminler kullanır. Kloramin konsantrasyonu 2,5 mg/L'de tutulur ve çoğunlukla monokloramin formundadır. Temiz kuyuya giren akış için heterotrofik plaka sayısı (HPC) bakteri konsantrasyonunun 10.000 organizma/mL olduğunu varsayın (bu çok yüksektir ancak örnek amaçlı kullanılır). Temiz kuyudan çıkan HPC bakterilerinin ortalama konsantrasyonunu tahmin edin.

Çözüm:

Yaklaşım, terimleri tanımlamak, ardından Watson ilişkisine göre %99 öldürme süresini belirlemek, ardından Chick yasasıyla belirtilen dezenfektan konsantrasyonu için kinetik katsayısı elde etmektir. Kinetik katsayısı bilerek, herhangi bir farklı temas süresi için öldürmeyi (dezenfektan konsantrasyonunu değiştirmeden) hesaplayabiliriz.

$C(\text{monokloramin})=2.5 \text{ mg/L}$; $t=60 \text{ dak.}$; $N_0=10000 \text{ org/mL}$; $N=$ belirlenecektir.

Denklem $K = Ct$ (99% öldürme) değerini belirlemek için uygulayın. $K(\text{monokloramin}, \text{HPC})=10^2$

$K = C t$ (0.99 öldürme); $10^2=2.5 \text{ mg/L} \cdot t$ (% 99 Öldürme); $t=40.8 \text{ dakika}$

%99 öldürme için belirlenen zamana dayanarak, yani $C/C_0=0.01$, $C=2.5 \text{ mg/L}$ 'de Chick yasasından kinetik katsayısı belirleyin. $\frac{N}{N_0} = e^{-kt}$

$$\begin{aligned} \ln \frac{N}{N_0} &= -k \left(2.5 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \text{ monokloramin} \right) \cdot t (0.99) \rightarrow \ln \frac{1}{100} = -k \cdot 40.8 \text{ dak} \rightarrow \ln \frac{1}{100} \\ &= -k \left(2.5 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \text{ monokloramin} \right) \cdot 40.8 \text{ dak} \rightarrow k = 0.1129 \text{ dak}^{-1} \end{aligned}$$

Chick yasasını, $\frac{N}{N_0} = e^{-kt}$ denklem sistem koşulları için tekrar uygulayın, yani $t(\text{temiz kuyu})=60 \text{ dak}$, $C(\text{temiz kuyu})=2,5 \text{ mg/L}$.

$$\begin{aligned} \ln \frac{N}{N_0} &= -k \left(2.5 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \text{ monokloramin} \right) \cdot t (\text{temiz kuyu}) \\ \ln \frac{N}{10000} &= -0.1129 \cdot 60 \text{ dak} \\ N \left(t = 60 \text{ dak}, 2.5 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \text{ de monokloramin} \right) &= 11.4 \text{ org/mL} \cong 11 \text{ org/mL} \end{aligned}$$

Örnek 5.

Watson-Chick ilişkilerini, Giardia lamblia kistlerinin %99 öldürme, C. t(%99 Öldürme) için C? t'yi Belirlemek İçin Uygulayın, Tablo CD19.4'teki %99,9 Öldürme, C. t (%99,9 öldürme)=289 (Tablo CD19.4). Koşullar, T=0,5 °C, pH=7,0'dır. T=0,5 °C, pH=7,0 için C. t(%99 öldürme) değerini hesaplayın.

Çözüm:

$$\frac{1}{r} = \ln \frac{N}{N_0} = C^n t$$

$$Ct (\%99, G. cysts) = \frac{(1/r)\ln(1/100)}{(1/r)\ln(1/1000)} Ct = \frac{-4.605}{-6.908} \cdot 289 = 193$$

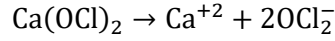
Referans olması açısından, EPA Rehberlik Kılavuzu %99 inaktivasyon için C t=140 verir.

Örnek 6.

Kalsiyum hipoklorit, Ca(OCl)₂, 100.000 mg Ca(OCl)₂/L (ASCE-WPCF, 1977'ya göre 200.000 mg/L uygulanabilir) çözelti konsantrasyonu elde etmek için bir besleyicide çözülecektir. Ana akışta istenen sonuç klor konsantrasyonu 12 mg HOCl/L'dir. Ana akışın Q=0,044 m³/s (1,0 mgd) olduğunu varsayalım. Gereken konsantre akışını, Q[Ca(OCl)₂], hesaplayın.

Çözüm:

Bir birim kütle Ca(OCl)₂'deki eşdeğer HOCl'yi belirleyin.



$$MA [Ca(OCl)_2] = 143 \text{ g/L}$$

$$MA [2OCl_2^-] = 103 \text{ g/L}$$

$$Ca(OCl)_2 = 100 \text{ g/L}$$

$$X = 72.0 \text{ g/L}$$

2.Eğer C(OCl)=72,000 mg/L ise Q(Ca(OCl)₂) bulun.

$$Q \cdot C(\text{ana akış}) = Q(\text{konsantre}) \cdot C(\text{konsantre}) \rightarrow 44 \text{ L/s} \cdot 12 \text{ mg OCl}^-/\text{L}$$

$$= Q \cdot 72,000 \text{ mg OCl}^-/\text{L} \rightarrow Q(\text{kons}) = 7.3 \text{ mL/s} = 6.31 \text{ L/gün}$$

Referanslar

1. Ardali, Y. (2020). *Klor ile dezenfeksiyon*. <https://avys.omu.edu.tr>
2. American Water Works Association (AWWA). (1993). *Controlling disinfection by-products*. Denver, CO: American Water Works Association.
3. Baharti, B., Li, H., Ren, Z., Zhu, R., & Zhu, Z. (2022). Recent advances in sterilization and disinfection technology: A review. *Chemosphere*, 308(3), 136404. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136404>
4. Noroushian, F., Norman, J., Patel, M., Leslie, G., & Tchobanoglous, G. (1999). Is there a standard method for comparing ultraviolet disinfection technologies? In *Proceedings of Water Environment Federation 72nd Annual Conference*.
5. Qualls, R. G., & Johnson, J. D. (1985). Modeling and efficiency of ultraviolet disinfection systems. *Water Research*, 19(8), 1039–1046.
6. U.S. Environmental Protection Agency (EPA). (1986). *Design manual—Municipal wastewater disinfection* (EPA/625 1-86-021). Water Engineering Research Laboratory, Cincinnati, OH.
7. American Water Works Association (AWWA), Water Environment Federation (WEF), & American Public Health Association (APHA). (2003). *Standard methods for the examination of water and wastewater*. Washington, DC: APHA.
8. Bureau of Safe Drinking Water, Department of Environmental Protection. (2014). *Wastewater treatment plant operator certification training—Module 8: Overview of advanced wastewater treatment processes*. Pennsylvania State Association of Township Supervisors (PSATS), USA.
9. Çevre ve Orman Bakanlığı, & Süleyman Demirel Üniversitesi. (2009). *Çevre görevlisi eğitimi ders notları: Su ve atıksu arıtımında ileri arıtma teknolojileri—Arıtılmış atıksuların geri kullanımı*. Ankara.
10. Eckenfelder, W. W. J. (2000). *Industrial water pollution control* (3rd ed.). McGraw-Hill.
11. Gottschalk, C., Libra, J. A., & Saupe, A. (2000). *Ozonation of water and wastewater: A practical guide to understanding ozone and its application*. Wiley-VCH.
12. Hussain, A., & Bhattacharya, A. (2019). *Advanced design of wastewater treatment plants: Emerging research and opportunities*. IGI Global.
13. Wang, L. K., Hung, Y.-T., & Shamas, N. K. (2005). *Physicochemical treatment processes* (Vol. 3). Humana Press.
14. Metcalf & Eddy. (1991). *Wastewater engineering—Treatment, disposal, and reuse*. McGraw-Hill.
15. Reynolds, T. D. (1982). *Unit operations and processes in environmental engineering*. Brooks/Cole Engineering Division.
16. Reynolds, T., & Richards, P. A. (1982). *Unit operations and processes in environmental engineering* (2nd ed.). PWS Publishing Company.
17. Wang, L. K. (1983). Pretreatment and ozonation of cooling tower water, Part II. U.S. Department of Commerce, National Technical Information Service, Springfield, VA. (PB84-192046).

21.MEMBRAN PROSESLER

Membran teknolojileri, içme suyu arıtımı, endüstriyel proses suyu üretimi ve atık su geri kazanımı gibi birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Su ve çevre mühendisliği alanında sürekli gelişen bu sistemler, gelecekte sürdürülebilir su yönetimi açısından kritik bir rol oynayacaktır. Bu malzemenin kullanılmasıyla geliştirilen sistemlerinin çıkış suyu kalitesinin çok iyi olması, az yer kaplamaları, az inşaat gerektirmesi, otomasyona olanak tanınması kimyasal madde kullanımının az olması, düşük enerji tüketimi, modüler yapı sayesinde kolay ölçeklenebilir olması ve yüksek filtrasyon hassasiyeti gibi üstünlükleri olan membran prosesleri sıvılardaki kirleticileri fiziksel olarak ayırmak için kullanılan modern ayırma teknolojileridir (1). Membran, iki homojen faz arasındaki seçici geçirgen bariyer olarak tanımlanmaktadır. Seçicilik ve özelliğine göre çeşitli kirleticiler için bariyer olması dolayısıyla önemli bir ayırma malzemesidir. Bu üstünlüklerin yanında membran tıkanması, bu teknolojinin yaygınlaşmasını olumsuz yönde etkileyen en önemli işletme problemidir.

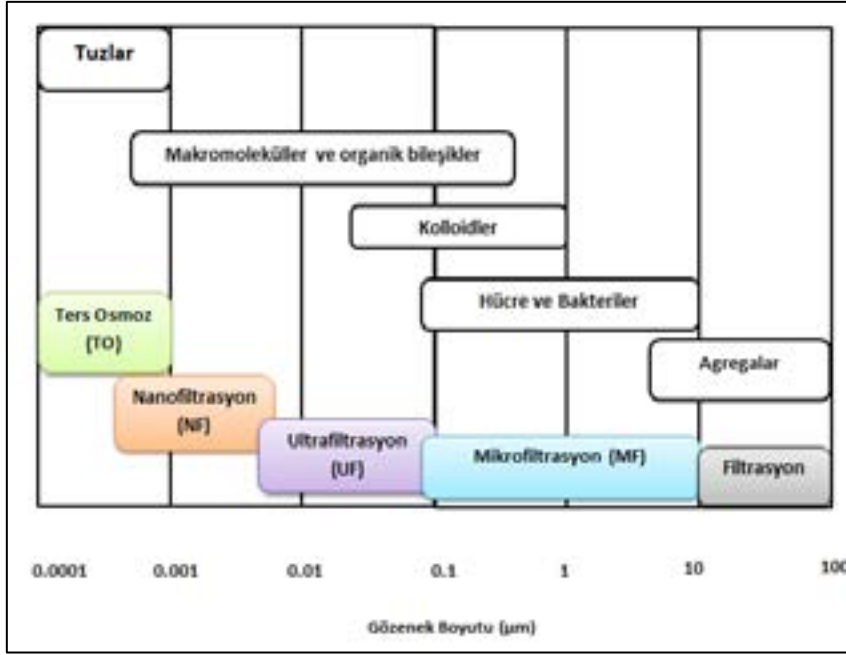
Dünya nüfusu ve endüstriyel sektörlerin artışına bağlı olarak meydana gelen su kıtlığı problemi, insanoğlunu ileri seviyede arıtma teknolojilerini geliştirmeye, yenilikçi membran proseslerinin üretilmesine ve membranların kritik özelliklerinin iyileştirilmesine yönlendirmektedir. Membranlar genel olarak içme suyu, evsel ve endüstriyel atıksuların arıtılmasında, gazların ayrılmasında, elektrokimyasal proseslerde, biyomedikal alanda kan ve idrarın diyalizi, oksijen kazandırılması, membran bazlı sensörlerde, kontrollü ilaç salınımı vb. gibi alanlarda kullanılmaktadır. Membran temel işlemleri; içme suyu arıtımında, evsel ve endüstriyel atıksuların arıtımında ve yeniden kullanımında, deniz suyundan içme suyu eldesinde, sertlik, organik madde, mikrokirletici vb. kirleticilerin gideriminde, metal giderimi ve geri kazanımında ve fenol ve aromatik bileşenlerin geri kazanımında yüksek verimlilikle kullanılmaktadır.

21.1. Membranların Sınıflandırılması

21.1.1. Membranların Gözenek Çaplarına Göre Sınıflandırılması

Membranlar gözenek çaplarına göre mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF) ve ters osmoz (TO) olmak üzere 4 ana sınıfa ayrılmaktadır (1).

Gözenek çaplarına göre ayırma özellikleri de değişmektedir (4). Bu özelliklere bağlı olarak yapılmış membran sınıflandırması, Şekil.1'de verilmiştir. MF membranlarının gözenek çapları 0,05 ile 2,0 µm arasında değişmektedir. Bu aralıkta gözenek çaplarına sahip MF membranları askıda katı madde, bulanıklık, bakteri, partikül ve benzeri maddelerin gideriminde oldukça etkilidir. UF membranları protein, enzim, virüs, organik madde ve benzerlerini ayırma kapasitesine sahiptirler. NF membranlarının gözenek çapları 0,005 ile 0,001 µm aralığında değişmektedir. Bu membranlar çift değerlikli tuzlar, organik boya, pestisit, sertlik ve benzeri parametrelerin gideriminde oldukça etkindirler. Ters osmoz membranları (TO) ise daha çok gözeneksiz yapılar olarak tanımlanmaktadır. TO membranları ise tek değerlikli tuzları, metal iyonlarını ve benzeri maddeleri ayırma kapasitesine sahiptirler.



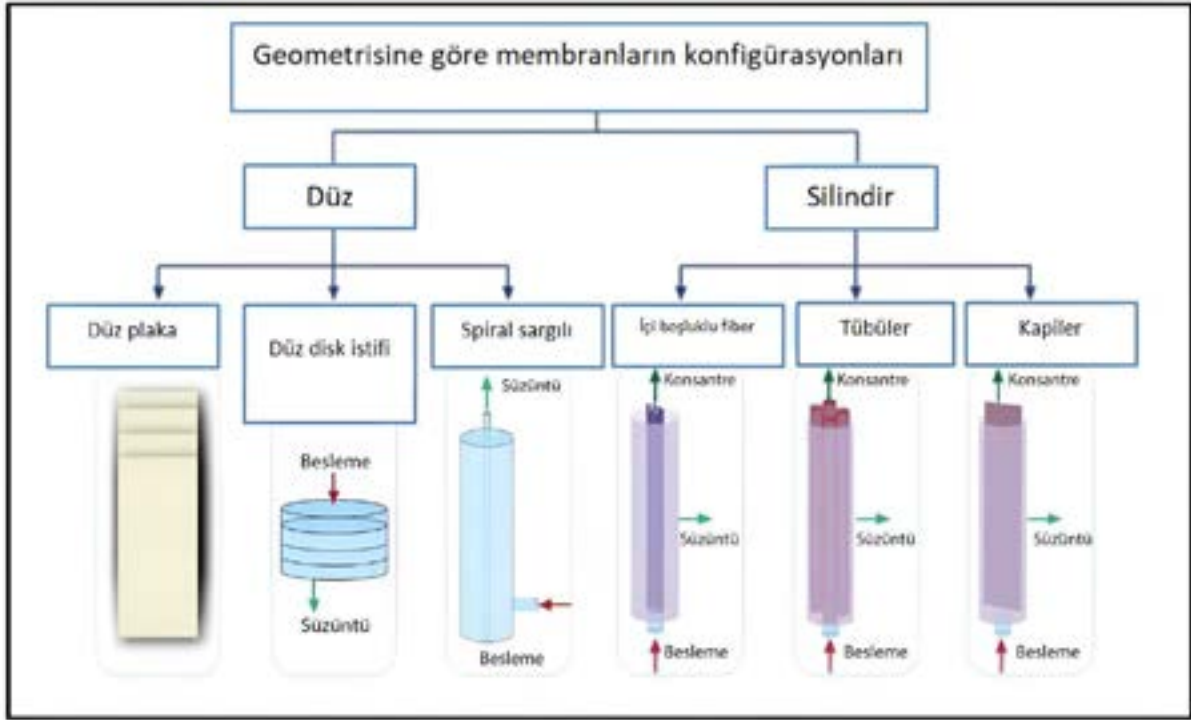
Şekil 1. Gözenek çaplarına membran sınıflandırılması (1).

21.1.2. Membranların Geometrik Şekillerine Göre Sınıflandırılması

Membranlar düz plaka, içi boşluklu fiber, tübüler ve çoklu delik olmak üzere yaygın olarak dört farklı şekilde üretilmekte ve düz plaka membranlar, levha şeklindedirler. Membranların bir yüzeyi aktif ayırma gerçekleştiren tabaka olup, diğer yüzeyinden membrandan süzülen su alınmaktadır. Düz plaka membranlar genellikle destek malzemesi üzerine polimer kaplanmasıyla üretilmektedir. İçi boşluklu fiber membranlar, silindir şeklinde olup ya içten dışa ya da dıştan içe çalışabilmektedir. Askıda katı madde konsantrasyonunun yüksek olduğu proseslerde aktif tabakanın dışta olduğu membranlar, yani dıştan içe çalışan içi boşluklu membranlar tercih edilmektedir. Tübüler membranlar, silindirik şekilde olup çapları biraz daha geniştir. Özellikle yüksek askıda katı madde içeren sularda tercih edilmektedirler. Tübüler membranlar silindirik dokuma olmayan kumaşın iç yüzeylerinin polimer kaplanması ile üretilirler. Çok delikli membranlar, yapısında birden çok su akış kanalı içeren membranlar olarak tanımlanırlar. İçten dışa prensibi ile çalışmaktadırlar. Bu membranlar polimerik veya seramik olabilir.

21.1.3. Membranların Yapısına ve Morfolojisine Göre Sınıflandırılması

Dışardan bakıldığında oldukça düzgün (üniform) görünen membranların yapısına, ileri görüntüleme teknikleriyle bakıldığında çok sınıflandırılması farklı yapılar gözlenebilmektedir.



Şekil 2. Geometrik şekil ya da tertip tarzına göre membranlar (2).

21.1.4. Membranların Malzemesine Göre Sınıflandırılması

Membran üretiminde kullanılan malzemeler genellikle üç sınıfa ayrılmaktadır (4):

- Sentetik ürünler: Pek çok polimer ve elastomerler
- Modifiye doğal ürünler: Selüloz bazlı malzemeler
- İnorganikler: Seramik ve metaller

Bu malzemelerin membran üretiminde kullanımına göre membranlar üç sınıfa ayrılmaktadır:

- Organik :Sentetik ve modifiye doğal ürünler kullanılır
- İnorganik :İnorganik malzemeler kullanılır
- Kompozit :Organik-organik, organik-inorganik, inorganik-inorganik karışımlar

Membran üretiminde kullanılan bir malzemenin etkili bir ayırma prosesi sağlayabilmesi için ideal olarak aşağıdaki özellikleri içermesi gerekmektedir

- Yüksek kimyasal dayanım
- Yüksek mekanik dayanım
- Yüksek termal dayanım
- Yüksek geçirgenlik
- Yüksek seçicilik veya tutma oranı
- Uygun maliyet

21.1.5. Membranların Ayırma Prosesine Göre Sınıflandırılması

Ayırma prosesinde bir membran, besleme ve süzöntü faz akımları arasına yerleştirilir. Kütle akışı besleme tarafından süzöntü tarafına doğru olmaktadır (5). Membran ayırma prosesi, besleme akımını

konsantre ve süzüntü akımlarına ayırma prensibine göre çalışmaktadır. Sürücü kuvvet, besleme ve süzüntü fazları arasından oluşan basınç, sıcaklık, konsantrasyon ve elektriksel potansiyel farklılığı olabilir. Sürücü kuvvete bağlı olarak membran ayırma prosesleri Tablo 1’de gösterildiği gibi sınıflandırılabilir. Basınç sürücülü membran ayırma proseslerine örnek olarak MF, UF, NF, TO, gaz ayırma, buhar süzme ve pervaporasyon verilebilir. Ayırma mekanizması boyut ya da çekimye bağlı olabilir. Elektriksel potansiyel farkıyla işletilen membran ayırma proseslerine ise elektrodializ ve membran elektrolizi örnek verilebilir. Bu sistemlerde ayırma mekanizması elektriksel yüke bağlı olarak çalışmaktadır. Konsantrasyon gradyanı tarafından işletilen membran ayırma proseslerine örnek olarak diyaliz, difüzyon diyaliz; membran kontaktörleri, osmoz ve sıvı membranlar verilebilir. Ayırma mekanizması boyut, çekim ya da kimyasal yapıya bağlı olabilir. Hem basınç hem de konsantrasyon gradyanı tarafından kütle akısı düzenlenen membran ayırma proseslerine ise örnek olarak membran kontaktörler verilebilir. Ayırma mekanizması çekime bağlı olabilir. Hem basınç hem de sıcaklık gradyanı ile çalıştırılan membran ayırma proseslerine ise örnek olarak termo osmoz ve membran distilasyon verilebilir. Ayırma mekanizması buhar basıncına bağlıdır. Sürücü kuvvete ek olarak, ayırma prosesinin seçiciliğini ve akısını belirlemede membranın kendisi önemli bir anahtardır.

Tablo 1. Membran ayırma proseslerinin sürücü kuvvete göre sınıflandırılması (9)

Sürücü Kuvvet	Besleme Fazı	Süzüntü Fazı	Membran Prosesi	Ayırma Mekanizması
ΔP	Sıvı	Sıvı	Mikrofiltrasyon Ultrafiltrasyon Nanofiltrasyon Ters osmoz	Boyut Boyut Boyut ve çekim Boyut ve çekim
	Gaz	Gaz	Gaz ayırma Buhar geçirgenliği	Boyut ve çekim
ΔE	Sıvı	Gaz	Pervaporasyon	Çekim
	Sıvı	Sıvı	Elektrodializ	Elektrik yükü
			Membran elektroliz	Elektrik yükü
ΔC	Sıvı	Sıvı	Diyaliz Difüzyon diyalizi Membran kontaktör Osmoz Sıvı membranlar	Boyut Boyut ve çekim Çekim Çekim Kimyasal özellik
	Gaz	Sıvı	Membran kontaktör	Çekim
	Sıvı	Gaz	Membran kontaktör	Çekim
	Sıvı	Sıvı	Termo-osmoz	Buhar basıncı
			Membran distilasyonu	Buhar basıncı

Ayrımı yapılacak bileşenlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri arasındaki farklar spesifik bir uygulama için belirleyici bir faktördür.

Tablo 2. Membran sürücü kuvveti, konsantre ve süzünütüye bağlı olarak ayırma proseslerinin özellikleri (9)

Ayırma Prosesi	Sürücü Kuvvet	Konsantre Akım	Süzüntü Akımı
Ters osmoz	Basınç	Maddeler, su	Su
Nanofiltrasyon	Basınç	Su, çift değerlikli iyonlar, ayrılmış asitler, düşük molekül ağırlıklı moleküller	Tek değerlikli iyonlar, ayrılmamış asitler, su
Ultrafiltrasyon	Basınç	Partiküller bakteri, su	Küçük moleküller, su
Mikrofiltrasyon	Basınç	Askıda katı madde, su	Çözünmüş maddeler, su
Diyaliz	Konsantrasyon	Büyük moleküller, su	Küçük moleküller, su
Pervaporasyon	Kısmi basınç	Uçucu olmayan moleküller, su	Uçucu küçük moleküller, su
Elektrodiyaliz	Potansiyel	Çözünmüş iyonik olmayan maddeler, su	Çözültide iyonlaşmış maddeler, su
Membran Distilasyonu	Sıcaklık	Maddeler, su	

Boyut, yoğunluk, buhar basıncı ve moleküllerin donma noktası gibi fiziksel özellikler membran ayırma işlemini kolaylaştırır. Diğer bir faktör ise çekim ve elektriksel yük gibi kimyasal özelliklerdir. Bu kimyasal özelliklerden olan moleküllerin kimyasal yapısı ayırma prosesinin belirlenmesinde önemlidir. Membran teknolojisi, daha az ham madde, enerji ve su tüketimini sağlayarak atıksu ve katı atık minimizasyonunun sağlanması açısından oldukça önemlidir. Membran prosesleri, su arıtımı, geri devir proses suyu, tekrar kullanım ve yan ürün kazanımı için endüstriyel alanlarda uygulanabilir bir potansiyele sahiptir. Su, evsel ve endüstriyel atıksu arıtımında farklı karakteristiklere sahip çeşitli membran ayırma prosesleri kullanılmaktadır. Bu proseslerin birbirinden çok farklı olmalarına rağmen kesintisiz ve otomatik işletme sağlayan sürekli prosesler şeklinde kullanılabilmesi veya günün belli bir saatinde kesikli işletilebilmesi, özellikle endüstriyel arıtma ve geri kazanma amacıyla önemli bir üstünlük sağlamaktadır. Bu sistemlerin modüler olarak tasarlanabilmesi, boyut sınırlandırmasını ortadan kaldırmaktadır. Ayrıca, bu sistemlerin üretilen su başına kapladığı alan küçük olduğundan az alan ihtiyacı, taşınabilir olması nedeniyle mobil işletim imkanı ve çok yüklemelere karşı daha az etkilenme gibi önemli üstünlükleri de vardır.

21.2. Membran Prosesler

21.2.1. Mikrofiltrasyon (MF) Prosesi

Mikrofiltrasyon membranları 0,05-2 µm arasında değişen gözenek çaplarıyla çözültülerden partikülleri, virüsleri ve bakterileri başta olmak üzere sahip olduğu gözenek çapından büyük olan tüm maddeleri gidermek için kullanılmaktadır (3, 4). MF membranlarındaki ayırma mekanizması, fiziksel olarak elekten geçirme prensibine dayanmaktadır. Yani, partiküller üzerinde çeşitli elektriksel yük ve adsorpsiyon etkileri bulunsun da ayırma işlemi temel olarak gözenek boyutlarına göre yapılmaktadır. Gözenek çapından büyük olan maddeler membran yüzeyinde tutulmaktadır. Membranların gözenek

boyutu dağılımlarındaki düzensizlik ve filtrelenebilen parçacıkların çoğunlukla düzensiz morfolojileri, filtrasyon sırasında net bir filtreleme boyutu olmadığı anlamına gelmektedir. Mikrofiltrasyon prosesinin en temel problemi tıkanmadır. Hem membran yüzeyinde hem de membran içerisinde zamanla organik ve inorganik kirlenme görülmektedir.

21.2.3. Ultrafiltrasyon (UF) Prosesi

Ultrafiltrasyon (UF), 1–100 nm gözenek çaplarına sahip membranlar olup makromolekülleri, kolloidleri, askıda katı maddeleri, bakterileri, virüsleri ve moleküler ağırlıkları 1000 Da'dan büyük maddeleri ayırmak için kullanılmaktadırlar. Bu maddeler osmotik basınç oluştursalar bile bu sadece birkaç bar derecelerinde olup, UF prosesinde ayırma işlemi 1-10 bar arasında değişen hidrostatik basınç farkı ile sağlanmaktadır. Taşınım mekanizması moleküler ayırma ve difüzyon olup besleme akımının doğası oldukça önemlidir. UF membranının seçiciliği ayrılmak istenen maddenin boyut farkına, bileşenlerin yüzey yüküne, membranın özelliklerine ve bunun yanında hidrodinamik şartlara bağlıdır. Koloidal maddelerin varlığı veya maddelerin yüksek tutunma özellikleri, MF ve UF işletiminde olağan mekanizmaları değiştirip tıkanma ve adsorpsiyon sürecine dönüşebilir. Bazı durumlarda, özellikle tıkanma nedeniyle, membranlar farklı hidrolik geçirgenlik ve seçicilik davranışları sergileyebilirler. UF membranları, asimetrik gözenekli bir yapıya sahiptir ve genellikle faz dönüşümü yöntemiyle hazırlanırlar. En çok kullanılan polimerler, poliakrilonitril (PAN), aromatik poliamidler (PA), polisülfon (PSf), polietersülfon (PES), polivinil klorür (PVC) ve polivinilidın florür (PVDF)'dür. MF ve UF teknolojileri yüksek bulanıklığa sahip suların arıtımında, içme suyundan virüs ve bakteri gideriminde veya ters osmoz ve nanofiltrasyon sistemlerinin ön arıtma birimi olarak kullanılmaktadır. Böylelikle, TO membranlarının ömürleri artmaktadır. UF sistemlerinin TO öncesinde ön arıtma amaçlı olarak kullanılması durumunda, sürekli ve kolay otomatik işletme imkanı, TO membranları için daha iyi kalitede su üretilmesi, daha az kimyasal madde ihtiyacı gibi önemli üstünlükler sağlanmaktadır.

21.2.4. Nanofiltrasyon (NF) Prosesi

Nanofiltrasyon membranı, ultrafiltrasyon ve ters osmoz membranları arasında bulunan bir membran türüdür. Nanofiltrasyon membranları, yaklaşık olarak 1-10 nm'lik bir moleküler ağırlık engelleme sınırına tekabül edecek şekilde üretilmekte olup genel olarak 200-1000 Da gibi düşük moleküler ağırlığa sahip organik çözeltilerin ayırımında kullanılmaktadır. UF membranlarının tutamadığı çözünmüş tuzları, düşük molekül ağırlıklı organik maddeleri ve organik boyayı tutabilmektedirler. Ancak, giderme verimi, ters osmoz membranlarına göre daha düşüktür. NF membranları gözeneksiz yapısı ve çözelti-difüzyon taşıma mekanizması olan ters osmoz membranlarından farklı olarak, gözenekli ve gözeneksiz membran arayüzünde hem eleme hem de difüzyon taşıma mekanizmaları ile çalışmaktadırlar.

Düşük osmotik basınca sahip yüzey sularında, düşük işletme basıncı nedeniyle ters osmoz sistemlerine nazaran daha üstün bir prostestir. Nanofiltrasyon prosesi, ters osmoza nazaran düşük enerji ihtiyacı nedeniyle, dezenfeksiyon yan ürünlerinin oluşumuna yol açan organik maddelerin yüzeysel sulardan giderimi için bütün dünyada kabul görmektedir. Yüzey suyunun NF membranlarına uygulanması durumunda, doğal organik bileşikler nispeten gözenek boyutuna nazaran daha büyük moleküllere sahip olduğundan elek mekanizmasıyla giderilirler. Diğer taraftan, inorganik tuzlar ise membran ve

iyonların yük etkisinden kaynaklanan elektrostatik etkileşimle süzüntüden ayrılırlar. Nanofiltrasyon membranlarının elektrostatik karakteristikleri, anyonların tutulmasında önemli bir role sahiptir. Membran yüzeyindeki zeta potansiyeli, elektrolit çözeltisinin farklı pH ve konsantrasyonlarıyla değişmektedir. Madde taşınımı, filtrasyon, elektrostatik ve difüzyon ile gerçekleşirken kütle transferi kanunu Fick Yasasına göre gerçekleşmektedir. Tipik akı değerleri 20-200 lt/m².st aralığında değişmektedir.

21.2.5. Ters Osmoz (TO) Prosesi

Ters osmoz prosesi, yoğun aktif yüzeye sahip membranlar kullanılarak tuz ve küçük organik moleküllerin ayrımı için kullanılmaktadır. Taşınım mekanizması, çözünme/difüzyon olayıdır. Yüksek aktif yüzey yoğunluğundan dolayı, işletme basınçları, mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon proseslerine nazaran oldukça yüksektir. Ters osmoz mekanizmasını anlamak için öncelikle doğal şartlarda yarı geçirgen bir bariyerde oluşan osmotik taşınım olayını anlamak gerekmektedir.

$t=0$ anında aynı seviyede tuzlu ve düşük çözünmüş madde konsantrasyonuna sahip su yarı geçirgen bir zarla ayrılmış kaba yerleştirildiğinde su difüzyonu, çözünmüş madde konsantrasyonu düşük su çözeltisinden çözünmüş madde konsantrasyonu yüksek olan tuzlu su çözeltisine doğru gerçekleşmektedir. Her iki tarafın da su konsantrasyonu eşit olana kadar bu difüzyon olayı devam etmektedir. Bu iki sıvı faz arasındaki yarı geçirgen membran, suyun geçmesine izin verirken, çözünmüş maddelerin geçmesine izin vermediğinden nihayetinde çözünmüş madde konsantrasyonu düşük olan su tarafındaki seviye düşerken, tuzlu su tarafındaki seviyede yükselmektedir. Yarı geçirgen membranın her iki tarafındaki seviye farkı çözeltinin osmotik basıncı olarak adlandırılmaktadır. Bu durumda, temiz su hacmi azalmaktadır. Ancak, dışardan uygulanacak bir mühendislik uygulamasıyla temiz su hacminin arttırılması ve kirli su hacminin azalması söz konusu olabilir. Su difüzyonunu ters yönde ilerletmek için öncelikle osmotik basıncın sıfırlanması gerekmektedir. Daha sonra uygulanan ilave ters basınçla ters difüzyon akışı sağlanabilir. Osmotik basınçtan yüksek bir basıncın uygulanmasıyla saf su, yüksek konsantrasyonlu çözeltiden düşük konsantrasyonlu çözeltiye doğru geçmeye başlamaktadır. Böylece kabın tuzlu su tarafındaki su hacmi azalırken, tuz konsantrasyonu artış göstermektedir. Tuz konsantrasyonunun artışına bağlı olarak yarı geçirgen membranın her iki tarafındaki osmotik basınç farkı artacağından transmembran basıncında dinamik bir azalma gerçekleşecektir. Ancak, sisteme uygulanan basınç dinamik osmotik basınçtan yüksek olduğundan temiz su üretimi gerçekleşmekte ve tuzlu çözeltideki çözünmüş maddelerden arındırılmış olmaktadır. Bu durum, osmoz olayının tersi olduğundan bu proses “ters osmoz” olarak adlandırılmıştır. Polimerik TO membranlarında ayırma sürecinin etkin olduğu membran yüzeyinin gözeneksiz olduğu bilinmektedir. Suyun geçişi çözelti difüzyon modeli ile açıklanmaktadır. Çözücü ve çözeltilerin membran üst tabakasında çözündüğü ve difüze olduğu çözünme-difüzyon sırasında, membran polimeri ile süzüntü akımı arasındaki moleküler sürtünmeyi aşmak amacıyla yüksek basınçların uygulanması gerekmektedir.

21.2.6. İleri Osmoz (İO) Prosesi

Çözünmüş madde konsantrasyonu düşük bir çözeltiden çözünmüş madde konsantrasyonu yüksek olan çözeltiliye doğru yarı geçirgen bir membranda gerçekleşen osmoz olayında, yüksek konsantrasyonlu çözeltinin (çekme çözeltisi) kontrollü bir şekilde kullanıldığı prosese ileri osmoz prosesi adı verilmektedir. Bu prosesteki temel sürücü kuvvet osmotik basınçtır. Osmotik basınç çekme çözeltisinin çözünmüş madde konsantrasyonu ile doğru orantılıdır. Çekme çözeltisi tarafında oluşabilecek konsantrasyon polarizasyonu ve tersinir kirlenme şartlarının önlenmesi için akış şartlarının rejimi de oldukça önem arz etmektedir.

21.2.7. Membran Distilasyonu (MD) Prosesi

Membran distilasyonu, diğer geleneksel membran teknolojilerinin bazı kısıtlamalarını ortadan kaldıracak, kısmen yeni bir membran ayırma prosesidir. Bu proses ile özellikle tek bir adımda yüksek çözünen madde konsantrasyonuna ulaşılabilen ve daha saf bir su üretilmektedir. Bu teknolojiye, mikro gözenekli hidrofobik bir membran, farklı sıcaklıklara sahip iki akışkanı birbirinden ayırmakta ve membran üzerinden seçici kütle transferi gerçekleştirilmektedir. Bu proses, çözeltilerin kaynama noktasından daha düşük bir sıcaklıkta ve atmosferik basınç altında gerçekleşmektedir. Membran hidrofobisitesi, sıvı fazın gözeneklerden geçişini engellemekte ve su buharı, sıcak araftan daha soğuk tarafa geçiş yaparak soğuk yüzeyde yoğunlaşmaktadır. Burada, sürücü kuvvet, membran ara yüzeyinde oluşan buhar basıncı farkıdır. Membran distilasyon prosesi, normal basınç altında ve diğer termal distilasyon proseslerine göre daha düşük sıcaklıkta gerçekleşebildiğinden, yüksek osmotik basıncına sahip çözeltileri konsantre ederek birçok farklı atıksu problemlerine çözüm sunmaktadır. Güneş, dalga ve jeotermal enerjinin kullanılabilirliği veya genellikle endüstriyel tesislerde mevcut olan atık ısıların kullanılabilme olasılığı bu prosesi cazip hale getirmektedir.

21.2.8. Elektrodializ (ED) Prosesi

Elektrodializde sulu çözeltilerdeki iyonik bileşenler, iyon değiştirici membranları yardımıyla elektrik alanının sürücü kuvveti olarak kullanılmasıyla uzaklaştırılmaktadır. Membran, seçici ve yarı geçirgendir ve sadece anyonların veya katyonların geçişine izin vermektedir. Ayırma işlemi, molekül boyutundan ziyade elektrik yükü yardımıyla gerçekleşmektedir. Tuzsuzlaştırma prosesinde katyonlar ve anyonlar sırasıyla katot ve anot tarafından çekilir, iyon değiştirici membranlar ile tutulur ve daha sonra ortamdan çıkarılır. Sonuç olarak, daha az iyonik madde taşır hale getirilmiş olmaktadır.

Tipik bir elektrodializ tesisi, %90'ın üzerinde bir su geri kazanımına müsaade etmektedir. Bir ED sistemi, geniş bir sıcaklık aralığının (43°C'ye kadar) yanı sıra geniş bir pH aralığında (pH 1,0-13,0) işletilebilmektedir (2). ED'in işletim ve bakım maliyeti, ters osmoza göre biraz daha yüksektir.

21.2.9. Elektredeiyonizasyon(EDI) Prosesi

Elektredeiyonizasyon (EDI) prosesi, çok yüksek bir su geri kazanımına sahip sürekli bir prosestir. TO/EDI sistemleri toplam su geri kazanım oranı, %90'dan yüksek olabilmektedir. Elektrik

gereksinimleri de ekonomiktir. 1 kWh elektrik, yaklaşık 3,8 m³ ham suyun deiyonize edilmesi için kullanıldığında, besleme suyundaki iletkenlik mS/cm'den çıkış suyunda 0.1 mS/cm'ye indirilebilmektedir (2). EDI konsantre akımı, besleme suyuna göre 5-20 kat daha yüksek konsantrasyonda olabilmektedir. Bu proses özellikle ultra saf su üretimi için iyi bir seçenek olarak öne çıkmaktadır (2).

21.2.10. Pervaporasyon (PV) Prosesi

Pervaporasyon (PV), sıvı karışımlarının ayrılmasında yeni olan bir membran prosesidir. PV prosesinde sıvı karışımı membranın bir tarafıyla temas ettirilirken ayrılmak istenen madde membranın diğer tarafından düşük buhar basıncıyla alınmaktadır. Membran içerisinden taşınım, süzüntü ve besleme çözeltisi arasındaki buhar basıncı farkıyla sağlanmaktadır. Ayırma işlemi beslenen bileşiklerin sorpsiyon ve difüzyon farklılıklarına dayalı olarak sağlanmaktadır. Burada, besleme bileşikleri, membran materyali ve süzüntü arasında kompleks etkileşimler, ayırma işlemini etkilemektedir. PV prosesi, ters osmoz ve gaz ayırma prosesi ile ortak özelliklere sahiptir. Ancak, PV prosesinde elde edilen ürün buhar fazındadır. Ayrıca PV prosesinin sürücü kuvveti, süzüntü akımının kimyasal potansiyelinin düşürülmesi ile sağlanmaktadır (3).

21.2.11. Membran Kontaktör (MK) Prosesi

Membran kontaktörler gaz adsorpsiyonu ve sıvı-sıvı ekstraksiyonu gibi ayırma işlemlerini gerçekleştirmenin yeni bir metotudur. Membran kontaktörü, bir fazdan diğerine spesifik bir sürücü kuvvet etkisiyle bileşiklerin bir fazdan diğerine geçerek ayrılmasının gerçekleştirildiği bir işlemidir. Bu proses ile gaz/sıvı veya sıvı/sıvı kütle transferi, bir fazın diğer bir fazın içinde dağılması olmadan gerçekleştirilmektedir. Bu prosesteki ortak özellik, ayırma performansının bir bileşenin iki fazdaki dağılım katsayısı tarafından belirlenmesidir.

21.3. Membran Proses Hesaplamaları

21.3.1. Membran Akısı

Membran akısı, membran yüzeyinden geçen suyun birim alan başına debisini ifade eder. Akı, m³/m²s veya L/m²sa olarak ifade edilmektedir.

$$J = \frac{Q}{A} \quad (1)$$

Burada; J: akı (L/m²·sa veya m³/m²·gün); Q: permeat debisi (L/sa veya m³/gün) ve A: membran yüzey alanıdır (m²).

Membran filtrasyonunda, membrana uygulanan basınç (ΔP) ile doğru orantılıdır. Membrandan geçen akımın miktarı, Darcy yasasına göre;

$$J = \frac{\Delta P}{\mu R_m} \quad (2)$$

tanımlanmaktadır.

Burada; J: akı; ΔP : membrandaki basınç farkı; μ : akışkanın viskozitesi ve R_m : membranın hidrolik direncidir. Tersinir olmayan proseslerin termodinamiğinin kullanıldığı, Kedem-Katchalsky denkleminde akı;

$$J_v \propto L_v (\Delta P - \sigma \Delta \pi) \quad (3)$$

İle ifade edilmektedir. Burada; L_v : suyun geçirimlilik katsayısı ve $(\Delta P - \sigma \Delta \pi)$ terimi ise net basınç farkını ifade etmektedir. $\Delta \pi$: osmotik basınç farklılığını ve σ ise giderme veriminin alabileceği maksimum değeri tanımlamaktadır. σ değeri ayrıca birleşim etkisi olarak da tanımlanmaktadır.

$$J_v = \frac{(\Delta P - \sigma \Delta \pi)}{\mu R_m} \quad (4)$$

Büyük moleküllerin ve kolloidlerin osmotik basıncı çok küçük olmalıdır. Dolayısıyla, büyük moleküllerin ve kolloidlerin tutulduğu mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon membranlarında, osmotik basınç ihmal edilebilir.

Her bir membran boşluğu, kapiler akım olarak modellenirse akı, Poiseuille akım ile ifade edilmektedir. Hagen-Poiseuille denklemi bu duruma uygulanırsa, her bir boşluğun çapı $r_{gözenek}$ olmak üzere akı,

$$J_{w,v} = \frac{A_{gözenek} r_{gözenek}^2 \Delta P}{A 8 \mu \theta \delta_m} \quad (5)$$

ile ifade edilmektedir.

Burada; $A_{gözenek}/A$: açık boşluk alanının tüm transmembran basıncına oranı, θ : gözenek şekil yapısı faktörü ve δ_m : membran kalınlığıdır.

Tablo 3. Basınç kuvveti altında çalışan membranlara ait, membran direnci ve basınç farklılığı değerleri (11).

Membran türü	Membran direnci (m^{-1})	Basınç farkı ΔP (bar)
TO	10^{10}	8-80
NF	10^8	3.5-10
UF	10^7	0.5-77
MF	10^6	0.3-3

$$J_{w,v} = \frac{A_{göz.} r_{göz.}^2}{A 8 \mu \theta} \frac{\Delta P}{\mu \delta_m} = k \frac{\Delta P}{\mu \delta_m} \quad (6)$$

elde edilmektedir.

Burada; $k (\frac{A_{göz.} r_{göz.}^2}{A 8 \mu \theta})$: membranın geçirgenliğini göstermektedir. Membran direnci;

$$R_m = \frac{A_{membran} 8 \theta \delta_m}{A_{göz.} r_{göz.}^2} \quad (7)$$

ile hesaplanabilir.

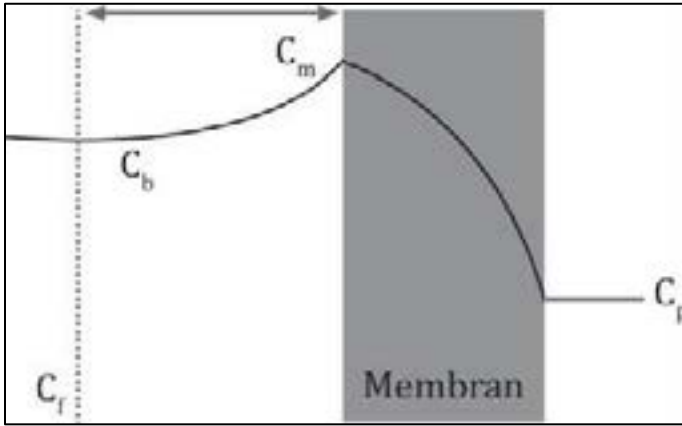
21.3.2. Giderme Verimi

Membranlarda giderme verimi, membran tarafından tutulan, ya az çözünürlüğe sahip ya da membran boyunca daha yavaş difüze olan çözünen madde miktarının bir göstergesidir (6). Membranın giderme verimi (R) boyutsuz bir büyüklüktür ve 0 ile 1 arasında değişmektedir. “0” bütün çözünmüş maddelerin tamamen membrandan geçtiğini, “1” ise membranın hiçbir madde geçişine izin vermediğini göstermektedir. Membran sisteminde iki çeşit giderme verimi söz konusudur. Bunlar, gözlenen giderme verimi ($R_{\text{gözlenen}}$ veya R_o) ve gerçek giderme verimi ($R_{\text{gerçek}}$ veya R_g)’dir. Gözlenen giderme verimi, elde edilen süzüntü akımı konsantrasyonu ile besleme akımı konsantrasyonu arasındaki giderme verimini ifade etmektedir. Gerçek giderme verimi ise membran yüzeyindeki konsantrasyonla ilgilidir. Membran yüzeyinde oluşan konsantrasyon polarizasyonu, membran yüzeyinde konsantrasyon artışına neden olmaktadır. Membran yüzeyindeki konsantrasyon değeri c_m ile gösterilmektedir. Bu durumda gerçek giderme verimi, elde edilen süzüntü akımı konsantrasyonu ile çözeltinin membran yüzeyindeki konsantrasyonundan yola çıkılarak hesaplanan giderme verimini ifade etmektedir (4).

$$R_o(\%) = \frac{C_f - C_p}{C_f} = 1 - \frac{C_p}{C_f} \quad (8)$$

$$R_g(\%) = \frac{C_m - C_p}{C_m} = 1 - \frac{C_p}{C_m} \quad (9)$$

Burada; C_p : süzüntü akım konsantrasyonu; C_f : besleme akım konsantrasyonu ve C_m : membran yüzeyindeki konsantrasyonudur.



Şekil 3. Gerçek ve gözlenen giderme verimlerinin hesaplandığı konsantrasyon değerlerinin değişimi (7).

İdeal bir durumda akışkana karşı oluşan tek direnç, membranın direncidir (R_m). Membran, çözelti içindeki çözünmüş maddeleri geri çevirmektedir. Bunun sonucunda membran üzerinde çözünmüş madde konsantrasyonunda artış meydana gelmektedir. Bu da ilave bir direnç oluşturmaktadır. Meydana gelen bu direnç, konsantrasyon polarizasyonu direnci (R_{cp}) olarak adlandırılmaktadır.

Membran yüzeyinde meydana gelen birikme, geriye doğru difüzyon akımının oluşmasını sağlamaktadır. Kararlı durumda, membrandaki kütle denklemi;

$$J \cdot C + D \frac{dC}{dx} = J \cdot C_p \quad (10)$$

ile belirtilmektedir.

$x=0$ ise $C=C_m$; $x=\delta$ ise $C=C_b$ dir.

$$\frac{C_m - C_p}{C_b - C_p} = e^{J\delta/D} \quad (11)$$

bağıntısı elde edilir.

Burada; difüzyon katsayısı (D) ile sınır tabaka kalınlığı (δ) arasındaki oran kütle transfer katsayısını (k) vermektedir. Kütle transfer katsayısı;

$$k = \frac{D}{\delta} \quad (12)$$

ile ifade edilmektedir. Gerçek giderme verimi (R_g);

$$R_g = 1 - \frac{C_p}{C_m} \quad (13)$$

$$\frac{C_m}{C_b} = \frac{\exp\left(\frac{J}{k}\right)}{R_g + (1 - R_g) \cdot \exp\left(\frac{J}{k}\right)} \quad (14)$$

formülü ortaya çıkmaktadır. C_m ve C_b sırasıyla, membran yüzeyindeki ve sınır tabakasındaki konsantrasyonları ifade etmektedir. C_m/C_b oranı, konsantrasyon polarizasyonu modülü olarak adlandırılmaktadır.

Kütle transfer katsayısı (k), Sherwood sayısına (Sh) bağlı olarak;

$$Sh = \frac{k \cdot d_h}{D} = a Re^b Sc^c \left(\frac{d_h}{L}\right)^d \quad (15)$$

ifadesi elde edilmektedir.

Burada, Re: Reynolds sayısı; Sc: Schmidt sayısı ve a, b, c ve d katsayıları göstermektedir. Reynolds sayısı ve Schmidt sayısı;

$$\text{Reynold sayısı; } Re = \frac{\rho d_h v}{\mu} \quad (16)$$

$$\text{Schmidt sayısı; } Sc = \frac{\mu}{\rho D} \quad (17)$$

ile ifade edilmektedir.

Burada; ρ : özgül ağırlığı; d_h : hidrolik yarıçapı; μ : dinamik viskoziteyi; v : yatay akış hızını ve D : difüzyon katsayısını ifade etmektedir.

21.3.3. Sürücü Kuvvetler

Membranlarda bir taraftan diğer bir tarafa transfer, her iki taraftaki fiziksel, kimyasal ve elektriksel şartlardaki değişiklikler ile meydana gelmektedir (5,10). Termodinamik açıdan bakıldığında, her iki taraftaki mevcut enerji arasındaki farklılıklar dolayısıyla bir taraftan diğer bir tarafa taşınım meydana gelmektedir. Diğer bir deyişle, taşınım sırasında sistemin toplam enerjisinde bir azalma meydana geliyorsa, taşınım gerçekleşmektedir. Borularda suyun akışına sebep olan enerji bileşenleri, her iki kot arasındaki seviye farkı ve suyun hızıdır. Enerji gradyanı (E), sürücü kuvvet olarak düşünülebilmektedir. Uygulanan kuvvet, enerjinin azaldığı yöndedir. Bu düşünce tarzı membran sistemine uygulanırsa, membranlardaki transferden dolayı sistemin toplam enerjisinde bir azalma meydana geliyorsa, bu sürücü kuvvet olarak adlandırılabilir. Membranlar, iki homojen bölge arasındaki yarı geçirgen bir bariyer olarak tanımlanmaktadır. Membranlardan molekül veya partikül transferi, homojen bölgelerden birine sürücü kuvvet uygulanarak gerçekleştirilmektedir. Bu kuvvet, membranın iki yüzü arasında oluşan potansiyel farklılığın (ΔY), membran kalınlığına (ΔX) olan oranı ile formüle edilmektedir. Buna göre membran kalınlığının bir birim kalınlığındaki sürücü kuvvet;

$$\text{Sürücü kuvvet}(\Delta F) = \frac{\Delta Y}{\Delta X} \quad (18)$$

ile ifade edilmiştir. Sürücü kuvvet, membran kalınlığının her bir birim kalınlığındaki farkıdır. Ortalaması ise her iki taraftaki potansiyel farklılığının membran kalınlığına bölünmesi ile bulunmaktadır.

$$\text{Ortalama sürücü kuvvet } (F_{\text{ort}}) = \frac{\Delta Y}{X} \quad (19)$$

Sisteme dışarıdan sabit bir kuvvet uygulandığında, kararlı hale ulaşıldıktan sonra membrandan sabit bir akım geçmeye başlamaktadır. Uygulanan kuvvet ile oluşan akım arasında bir doğru orantı vardır.

$$Akı (J) = Sürücü kuvvet(Y) \times Orantı faktörü (A) \quad (20)$$

Bu tür bir lineer ilişki, konsantrasyon farklılığı sonucu meydana gelen kütleli akıyı ifade eden Fick kanunu ile ifade edilebilmektedir. Osmoz, konsantrasyon farklılığı ve hidrostatik basıncın birleşmesi ile oluşan bir olaydır. Elektriksel potansiyel farklılığı ile hidrostatik basıncın birleşmesi sonucu elektro-osmoz meydana gelmektedir.

21.3.4. Membran Filtrasyonunda Akış Hidroliği

MF ve UF membranlarında, aşağıda verilen ve Darcy Kanunu olarak bilinen gözenekli ortamdaki temel akış kuralı geçerlidir;

$$v = k_p \frac{h_L}{L} \quad (21)$$

Burada; v: yüzeysel akış hızı (m/s); k_p : hidrolik permeabilite katsayısı (m/s); h_L : gözenekli ortamdaki yük kaybı (m) ve L: gözenekli ortamın kalınlığıdır (m).

Darcy Kanunu'ndaki hidrolik geçirgenlik katsayısı, yük kaybı ve akışkan hızı arasındaki oranı belirlemede kullanılan bir ampirik parametredir ve porozite ve spesifik yüzey alanı gibi ortamın karakteristik özelliklerine bağlıdır. Membrandan geçen akış her ne kadar Darcy Kanunu'na uysa da membrandaki akış için ifade tamamen farklı bir formda yazılmaktadır (4). Akış, yüzeysel hızdan ziyade hacimsel akı (J) ile sürücü kuvvet, yük kaybı yerine transmembran basıncı (P) ile ve ortam karakteristikleri de direnç katsayıları ile ifade edilmektedir. Ayrıca membran akışı eşitliği akışkan viskozitesini de içermektedir (Darcy Kanunu'nda permeabilite katsayısının içindedir). Çünkü viskozitenin akı üzerinde oldukça önemli bir etkisi vardır ve sıcaklıkla belirlenmesi de kolaydır.

21.3.5. Verimlilik (Recovery) Hesabı

Membran sistemlerinde enerji ve performans verimliliğini belirlemek için şu oran kullanılır:

$$\eta = \frac{Q_p C_p}{Q_f C_f} \quad (22)$$

Burada; η : verimlilik yüzdesidir.

21.4. Membranların Temizlenmesi

Membranları temizlemek için kullanılan yöntemler, fiziksel, kimyasal ya da fizikokimyasal olmaktadır. Pratikte membran temizlemesi için en çok yapılan yöntem, su ile ileri ve geri yıkama sonrası kimyasal temizleme uygulanmasıdır. Fiziksel temizleme yöntemlerinde amaç, membran yüzeyindeki kirlenmelerin mekanik olarak sıyırılmasıdır. Konvansiyonel fiziksel yöntemler olarak, ileri-

geri yıkama, geri yıkama, hava ile yıkama kullanılır. Konvansiyonel olmayan fiziksel yöntemler ise ses dalgası ve elektrik alan oluşturma yöntemleridir. İleri-geri yıkama: İleri yıkamada, membran yüzeyindeki kirleticileri sıyrabilmek için modül girişinden konsantre tarafına doğru yüksek hızda membran yüzeyine su basılmaktadır. Geri yıkamada ise tam tersi yönde su basılarak membran yüzeyinin temizlenmesi amaçlanmaktadır. Bu yöntem, özellikle koloidal parçacıkların membran yüzeyinden giderilmesinde yararlı olmaktadır (10).

Membran kirlenmesi genellikle direnç modeliyle analiz edilir:

$$J = \frac{\Delta P}{\mu(R_m - R_f)} \quad (23)$$

Burada; μ : viskozite (Pa·s); R_m : membran direnci (m^{-1}) ve R_f : kirlenme direncidir (m^{-1}).

Kirlenme direnci şu şekilde belirlenebilir:

$$R_f = \frac{1}{J} \left(\frac{\Delta P}{\mu} - R_m \right) \quad (24)$$

Membran tıkanmasını kontrol etmek amacıyla kullanılan kimyasal temizleme yöntemleri, özellikle çökelek oluşumunu engelleme ve organik tıkanmanın geri yıkama ile temizlenemediği durumlarda kullanılmaktadır. Kimyasal yıkama, MF/UF membranlarda kullanıldığı gibi esas olarak NF/TO membranların temizlenmesinde tercih edilen bir yöntemdir. Kimyasal yıkamadaki esas amaç, sistemi transmembran basıncını eski haline geri getirebilmektir. Kimyasal yıkama sayesinde, tersinir olmayan tıkanmanın önüne bir miktar geçilebilir.

21.5. Membran Prosesler Tasarım Örnekleri

Örnek 1.

Moleküler ağırlığı 342 g/l olan %5'lik sakkaroz, tübüler nanofiltrasyon membranları ile konsantre edilmektedir. Tübüler membran iç çapı 6 mm'dir. Membranda tüm sakkarozlar tutulmaktadır. %5'lik konsantrasyonda, 20 °C sıcaklıkta, 20 bar basınç altında, 0,5 m/s yatay hız için akı değeri 33,5 l/m².h, 4,5 m/s yatay akış hızı için ise 48,9 l/m².h bulunmuştur ($\rho=10^3$ kg/m³, $\mu=1 \times 10^{-3}$ Pa.s, $a=0,005$, $b=1,1$, $D_{sak}=4,2 \times 10^{-10}$ m²/s).

a) Konsantrasyon modülünü her iki akım için hesaplayınız?

b) 10 bar'daki akıyı hesaplayınız.

Çözüm:

a) Konsantrasyon polarizasyonu modülü;

$\frac{C_m}{C_b} = \exp\left(\frac{J}{K}\right)$ ile hesaplanmaktadır. İlk olarak akımın laminar veya türbülanslı olup olmadığını belirlenmesi gerekmektedir.

$V=0,5$ m/s için Reynolds sayısı,

$$Re = \frac{\rho \cdot d_h \cdot \vartheta}{\mu} = \frac{10^3 \left(\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right) \times 0,5 \left(\frac{\text{m}}{\text{s}} \right) \times 6 \cdot 10^{-3} (\text{m})}{1,2 \times 10^{-3} (\text{Pa} \cdot \text{s})} = 2500$$

$V=4,5$ m/s için ise $Re=22500$ bulunmaktadır. Her iki akım rejimi de türbülanslı rejimdir. Dolayısıyla, k değerini hesaplamak için;

$$k = \frac{D}{d_h} \times 0,04 \times Re^{0,75} \times Sc^{0,33}$$

ifadesi kullanılabilmektedir. Schmit sayısı;

$$Sc = \frac{\mu}{\rho \cdot D} = \frac{1,1 \times 10^{-3} (\text{kg/m} \cdot \text{s})}{10^3 (\text{kg/m}^3) \times 4,2 \cdot 10^{-10} (\text{m}^2/\text{s})} = 2619$$

bulunmaktadır. $V=0,5$ m/s için kütle transfer katsayısı, k ,

$$k = \frac{4,2 \cdot 10^{-10}}{6 \cdot 10^{-3}} \times 0,04 \times 2500^{0,75} \times 2619^{0,33} = 1,3 \times 10^{-5} \text{m/s}$$

$V = 4,5$ m/s için $k = 6,9 \times 10^{-5}$ m/s bulunmaktadır. Buna göre konsantrasyon polarizasyonu modülü;
 $V = 0,5$ m/s için,

$$\frac{c_m}{c_b} = \exp\left(\frac{J}{K}\right) = \exp\left(\frac{9,3 \times 10^{-6}}{1,3 \times 10^{-5}}\right) = 2,0$$

$V = 4,5$ m/s için ise $\frac{c_m}{c_b} = 1,2$ bulunmaktadır.

b) 10 bar'daki akı değeri,

$$J = L_p(\Delta P - \Delta \pi)$$

formülü ile hesaplanabilmektedir. Öncelikle, L_p değerinin belirlenmesi gerekmektedir. Bunun için 20 bar basınç için elde edilen akı değeri kullanılacaktır. $V = 0,5$ m/s için osmotik basınç hesaplanırsa;

$$\Delta \pi = a \cdot c^b = 0,05 \times 100^{1,1} = 7,9 \text{ bar}$$

$V = 4,5$ m/s için $\Delta \pi = 4,5$ bar bulunmaktadır. Buradan L_p değeri;

$$L_p = \frac{J}{(\Delta P - \Delta \pi)} = \frac{38,3 (\text{l/m}^2 \cdot \text{h})}{20 - 7,9 (\text{bar})} = 3,16 \text{ l/m}^2 \cdot \text{sa} \cdot \text{bar}$$

olarak bulunmaktadır. 10 bar için akı değeri hesaplanırsa;

$$V = 0,5 \text{ m/s} ; J = L_p(\Delta P - \Delta \pi) = 3,16 \times (10 - 7,9) = 6,64 \text{ l/m}^2 \cdot \text{sa}$$

$$V = 4,5 \text{ m/s} ; J = L_p(\Delta P - \Delta \pi) = 3,16 \times (10 - 4,5) = 17,38 \text{ l/m}^2 \cdot \text{sa}$$

olarak bulunmaktadır.

Örnek 2.

Ticari bir membran modülü 5760 içi boşluklu fiber membran fiberi içermektedir. Fiberlerin uzunlukları 1,87 m iken dış çapları 1,3 mm ve iç çapları da 0,7 mm dir. Eğer membran akısı 75 L/m².sa ise

1) dıştan içe ve

2) içten dışa çalışması durumunda bir modülden üretilecek su miktarını hesaplayınız ve sonuçları karşılaştırınız.

Çözüm:

1. Dıştan içe çalışma modundaki su üretiminin hesaplanması:

a. Bir fiberin dış yüzey alanı:

$$a(\text{bir fiber}) = \pi \times d \times L = \pi \times (1,3 \text{ mm}) \times (1,87 \text{ m}) \times \left(\frac{1\text{m}}{1000\text{mm}}\right) = 7,64 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{fiber}$$

b. Üretilen suyun debisi:

$$Q = J \times a = (75 \text{ l/m}^2 \cdot \text{h}) \times (7,64 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{fiber}) \times 5760 \text{ fiber} = 3300 \text{ l/h}$$

2. İçten dışa çalışma modundaki su üretiminin hesaplanması:

a. Bir fiberin iç yüzey alanı:

$$a(\text{bir fiber}) = \pi \times d \times L = \pi \times (0,7 \text{ mm}) \times (1,87 \text{ m}) \times \left(\frac{1\text{m}}{1000\text{mm}}\right) = 4,11 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{fiber}$$

b. Üretilen suyun debisi:

$$Q = J \times a = (75 \text{ l/m}^2 \cdot \text{h}) \times (4,11 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{fiber}) \times 5760 \text{ fiber} = 1780 \text{ l/h}$$

3. Dıştan içe ve içten dışa modlarının karşılaştırılması:

$$\text{Oran} = \frac{3300}{1780} \times 100 = \% 186$$

Aynı akıda işletildiğinde, dıştan içe çalışma modu içten dışa çalışmaya göre neredeyse iki kat daha fazla (% 86 daha fazla) su üretmektedir.

Örnek 3.

Bir MF membranından laboratuvar da temiz deiyonize su filtre edilmiş ve 20 °C ve 0,9 barda akı 850 l/m².h bulunmuştur. Membran direnç katsayısını hesaplayınız.

Çözüm:

Membran direnç katsayısını hesaplamak için;

$J = \frac{Q}{A_m} = \frac{\Delta P}{\mu \cdot R_m}$ denklemi düzenlenerek kullanılmaktadır. 20°C’ de suyun dinamik viskozitesi 1,00 x 10⁻³ kg/m.s’ dir. 1 bar = 100 kPa = 10⁵ N/m² = 105 kg/s².m

J : Membranın hacimsel su akısını, L/m².sa veya m/s

ΔP : Membrandaki basınç farklılığını, bar

μ : Suyun dinamik viskozitesini, kg/m.s

R_m : Membran direnç katsayısını, m⁻¹

$$R_m = \frac{\Delta P}{\mu \cdot J} = \frac{(0,9 \times 10^5 \text{ kg/s}^2 \cdot \text{m}) \times (3600 \text{ s/h}) \times (10^3 \text{ l/m}^3)}{(1,00 \times 10^{-3} \text{ kg/m.s}) \times (850 \text{ l/m}^2 \cdot \text{h})} = 3,81 \times 10^{11} \text{ m}^{-1}$$

Örnek 4.

İki bölmesi ince bir membran ile ayrılmış olan bir kaptan, ilk bölmede 0.4 m³ ve 0.45 kg hava; ikinci bölmede 1.2 m³ ve 1.6 kg hava bulunmaktadır. Membranın yırtılmasından sonra içerideki hava uniform bir yapıya geldiğinde, son durumdaki havanın yoğunluğunu ve özgül hacmini hesaplayınız.

Çözüm:

1. Durum: V₁ = 0.4 m³; m₁ = 0.45 kg; V₂ = 1.2 m³; m₂ = 1.6 kg
2. Durum: V = V₁ + V₂ = 1.6 m³; m = m₁ + m₂ = 2.05 kg

$$\rho_{\text{hava}} = \frac{m_{\text{hava}}}{V_{\text{hava}}} = \frac{2.05 \text{ kg}}{1.6 \text{ m}^3} = 1.28125 \text{ kg/m}^3; v_{\text{hava}} = \frac{1}{\rho_{\text{hava}}} = 0.78048 \text{ m}^3/\text{kg}$$

Örnek 5.

Bir ters ozmos 200000 gal/gün üçüncü arıtım ile su demineralize edilmek isteniyor. İlgili veriler: Kütle transfer katsayısı=0.0350 gal/(gün-ft²)(psi) -25 °C; Atıksu ve arıtılmış su arasında basınç farkı=350 psi; ozmotik basınç farkı=45 psi; en düşük sıcaklık 10°C ve A₁₀=1.58A₂₅. Membran alanını bulun.

Çözüm:

$$F_w = [0.0350 \text{ gal}/(\text{gün} - \text{ft}^2)(\text{psi})(350\text{psi} - 45\text{psi})] = 10.675 \text{ gal}/(\text{gün} - \text{ft}^2) - 25^\circ\text{C}$$

10°C için;

$$A = (200000 \text{ gal/gün})[(\text{gün} - \text{ft}^2)/10.675\text{gal}](1.58) = 29600\text{ft}^2$$

Örnek 6.

Bir ters osmoz membran sistem 2.5 g NaCl/L içeren suyun desalinasyonu için kullanılmıştır. Sıcaklık 25 °C ve yoğunluk 999 kg/m³tür. Uygulanan basınç (ΔP) 27.6 atmdir. Suyun geçirgenlik sabiti (A_w) ve NaCl geçirgenlik sabiti (A_s) 4.8x10⁻⁴ kg/sm² ve 4.4x10⁻⁷ m/sdir.

a. Konsantrasyon polarizasyonunun ihmal edilebileceğini varsayın. Tuz reddini, membrandan geçen su akışı ve permeattaki tuz konsantrasyonunu hesaplayın.

b. RO modülündeki eksik karıştırma nedeniyle, konsantrasyon polarizasyonunun 2,0 olduğu varsayılabilir. Tuz reddi, su akışı, tuz akışı ve permeattaki tuz konsantrasyonu nedir? Ayrıca, ürün suyunun kalitesi (a)'dakiyle aynı kalırsa uygulanan basınç (VP) hakkında yorum yapın.

Çözüm:

$$a. \sum M_i = 2 \times 2.5 / 58.45 = 0.0856 \text{ M}$$

$$\Pi_i = RT \sum M_i = 0.08206 \times (273 + 25) \times 0.0856 = 2.09 \text{ atm}$$

Sızıntıdaki tuz konsantrasyonunun çok düşük olduğunu varsayalım.

$$\Pi_2 = 0$$

$$N_w = A_w(\Delta p - \Delta \Pi) = 4.8 \times 10^{-4} \times (27.6 - 2.09) = 0.01224 \text{ kg su/s.m}^2$$

25 C'de su yoğunluğu 997.05 kg/m³.

$$c_{w2} = 997.05 \text{ kg/m}^3$$

$$B = \frac{A_w}{A_s c_{w2}} = \frac{4.8 \times 10^{-4}}{4.4 \times 10^{-7} \times 997.05} = 1.094 \text{ atm}^{-1}$$

$$R = \frac{B(\Delta p - \Delta \Pi)}{B(\Delta p - \Delta \Pi) + 1} = \frac{1.094 \times (27.6 - 2.09)}{1.094 \times (27.6 - 2.09) + 1} = 0.965$$

$$R = \frac{(c_1 - c_2)}{c_1}$$

$$c_2 = c_1(1 - R) = 2.5 \times (1 - 0.965) = 0.0865 \text{ g NaCl/L}$$

$$N_s = A_s(c_1 - c_2) = 4.4 \times 10^{-7} \times (2.5 - 0.0865) = 1.062 \times 10^{-6} \text{ kg NaCl/s.m}^2$$

Konsantrasyon polarizasyonu 2'dir.

$$\Delta \Pi = \beta \Pi_1 - \Pi_2 = 2.0 \times 2.09 = 4.18 \text{ atm}$$

$$N_w = A_w(\Delta p - \Delta \Pi) = 4.8 \times 10^{-4} \times (27.6 - 4.18) = 0.01124 \text{ kg su/s.m}^2$$

$$R = R = \frac{B(\Delta p - \Delta \Pi)}{B(\Delta p - \Delta \Pi) + 1} = \frac{1.094 \times (27.6 - 4.18)}{1.094 \times (27.6 - 4.18) + 1} = 0.962$$

$$c_2 = c_1(1 - R) = 2.5 \times (1 - 0.962) = 0.095 \text{ g NaCl/L}$$

$$N_s = A_s(\beta c_1 - c_2) = 4.4 \times 10^{-7} \times (2 \times 2.5 - 0.095) = 2.158 \times 10^{-6} \text{ kg NaCl/s.m}^2$$

Yukarıdaki hesaplardan, konsantrasyon polarizasyonu nedeniyle, permeat (c_2) içindeki tuz konsantrasyonunun yaklaşık %10 arttığını, su akışının (N_w) %8 azaldığını ve tuz akışının (N_s) %103 arttığını görebiliriz. Uygulanan basınç konsantrasyon polarizasyonunun etkisini aşmak için artırılırsa (2,09 atm artırılırsa), (a) kısmındakiyle aynı kalitede su elde edilebilir.

21.7. Referanslar

1. Ardali, Y. (2020). *Membran prosesler I*. <https://avys.omu.edu.tr>
2. Chen, J. P., Kim, S. L., & Ting, Y. P. (2003). Optimization of feed pretreatment for membrane filtration of secondary effluent. *Journal of Membrane Science*, 219, 27–45. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(03\)00196-5](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(03)00196-5)
3. Kim, S. L., Chen, J. P., & Ting, Y. P. (2002). Study on feed pretreatment for membrane filtration of secondary effluent. *Separation and Purification Technology*, 29(2), 171–179. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(02\)00080-0](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(02)00080-0)
4. Koyuncu, İ. (Ed.). (2018). *Membran teknolojileri ve uygulamaları*. Çevre, Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı. Yıldızlar Ofset Mat. Yay. Rek. İç Dış Tic. Ltd. Şti.
5. Qasim, M., Samad, I. U., Darwish, N. A., & Hilal, N. (2021). Comprehensive review of membrane design and synthesis for membrane distillation. *Desalination*, 518, 115168. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2021.115168>
6. Ezugbe, E. O., & Rathilal, S. (2020). Membrane technologies in wastewater treatment: A review. *Membranes*, 10(5), 89. <https://doi.org/10.3390/membranes10050089>
7. Othman, N. H., Alias, N. H., Fuzil, N. S., Marpani, F., Shahrudin, M. Z., Chew, C. M., David, K. M., Lau, W. J., & İsmail, A. F. (2022). A review on the use of membrane technology systems in developing countries. *Membranes*, 12(1), 30. <https://doi.org/10.3390/membranes12010030>
8. Curcio, E., & Drioli, E. (2004). Membrane distillation and related operations—A review. *Separation and Purification Reviews*, 34(1), 35–86. <https://doi.org/10.1081/SPM-200054951>
9. Saleh, T. A., & Gupta, V. K. (2016). *Nanomaterial and polymer membranes: Synthesis, characterization and applications*. Elsevier. ISBN: 978-0-12-804703-3.
10. Sfr, F., Gül, B. Y., Sengur, R., İltter, S. E., & Unal, S. (2021). A review on membrane fouling: Membrane modification. *Desalination and Water Treatment*, 216, 47–70. <https://doi.org/10.5004/dwt.2021.26815>
11. Wiesner, M. R., & Aptel, P. (1996). Mass transport and permeate flux and fouling in pressure-driven processes. In J. Mallevialle, P. E. Odendaal, & M. R. Wiesner (Eds.), *Water treatment membrane processes* (pp. 4.1–4.29). McGraw-Hill.